

Применение рентгенофлуоресцентного анализа в биологии и медицине

***А.Г. Ревенко**

Институт земной коры СО РАН, Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, Лермонтова, 128

**Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 31 августа 2020 г., после исправления – 31 октября 2020 г.

В настоящее время рентгенофлуоресцентный анализ (**РФА**) широко используется для определения содержаний элементов в различных материалах при биологических исследованиях. В обзоре рассмотрены достижения, связанные с особенностями такого применения метода РФА. Рентгенофлуоресцентный анализ в большинстве случаев является неdestructивным методом, который доказал свой потенциал для измерения концентраций элементов с высоким атомным номером Z в органах и тканях в естественных условиях (*in vivo*). Основные области применения метода в биологии и медицине: определение содержаний основных и токсичных элементов в растениях, образцах костей, зубов, волос, ногтей и тканей жизненно важных органов, жидкостей организма, таких как кровь, сыворотка, плазма, слюна, урина и др. Как правило, эти исследования являются частью прикладных программ, включающих экологические и метаболические исследования населения, в т.ч. влияние профессиональных факторов. Применительно к биологическим материалам обсуждены преимущества РФА. Отмечено, что на результат анализа практически не влияет форма нахождения элемента в образце. В последние годы сконструирован ряд новых моделей спектрометров РФА, в которых используются поликапиллярные линзы и полулинзы в качестве коллимирующих систем. Это важно в случае применения *in vivo* рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в костях и тканях. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением. Обсуждены варианты приготовления биологических материалов к анализу (измельчение, сухое или мокрое озоление, разложение кислотами, применение суспензий в случае РФА с полным внешним отражением). Представлены результаты оценки взаимных влияний элементов при РФА материалов растительного происхождения, в т.ч. трав, пряностей, яблочных листьев, листьев берёзы и томата, чая, пшеничной, ржаной, рисовой, овсяной, льняной муки, фасоли, молотого и растворимого кофе. Рассмотрены примеры применения РФА при различного рода криминалистических исследованиях: отравления, фальсификации лекарств и торговых марок пищевых продуктов, зубных имплантов, идентификации останков. В обзоре представлены примеры участия учёных рентгенофизиков из России в решении рассматриваемых задач. Список литературы составляет 399 наименований в основном публикации последних 20 лет.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, исследование образцов костей, волос, ногтей, крови, слюны, лекарств.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 4, pp. 236-276

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.005

X-Ray Fluorescence Analysis in Biology and Medicine

***A.G. Revenko**

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128, Lermontov St., Irkutsk, 664033, Russian Federation

**Corresponding author: Anatolii G. Revenko, e-mail: xray@crust.irk.ru*

Submitted 31 August 2020, received in revised form 31 October 2020

X-ray fluorescence analysis (**XRF**) is widely used when determining the concentrations of elements in various materials in biological research. Current review considers the achievements related to the features of the XRF method. X-ray fluorescence analysis in most cases is a non-destructive method that has proven its potential for measuring the concentrations of elements with a high atomic number Z in organs and tissues *in vivo*. The main areas of its application in biology and medicine are content determination of basic and

toxic elements in plants, samples of bones, teeth, hairs, nails and tissues of vital organs, body fluids such as blood, serum, plasma, saliva, urine, etc. Usually, these studies are part of applied programs that include environmental and metabolic analyses of the population, including the influence of professional factors. The advantages of XRF are also discussed with regards to biological materials. It is noted that the form of the element in the sample practically does not affect the analysis result. In recent years, several new XRF spectrometers models have been designed, where polycapillary lenses and half lenses are used as collimating systems. This is important in the case of *in vivo* application of X-ray fluorescence determination of certain elements in bones and tissues. The dynamic development is typical for detectors with thermoelectric cooling. Variants of preparation of biological materials for analysis are discussed (grinding, dry or wet ashing, acid decomposition, use of suspensions in the case of TXRF). The results of evaluating the interelement effects for XRF of materials of plant origin, including herbs, spices, apple leaves, birch and tomato leaves, tea, wheat, rye, rice, oatmeal, flax flour, beans, ground, and instant coffee are presented. Examples of the use of XRF in various types of forensic research are considered: poisoning, counterfeiting of drugs and food brands, dental implants, identification of remains. The review presents examples of the participation of Russian X-ray physicists in solving the problems under consideration. The list of references is 399 papers, mainly including the publications of the last 20 years.

Key words: X-ray fluorescence analysis, examination of samples of bones, hairs, nails, blood, saliva, drugs.

ВВЕДЕНИЕ

В XXI веке в результате динамичного развития биологической науки радикально изменились как сама биология, так и её место, роль в системе наук, отношение биологической науки и практики. Биология постепенно становится лидером естествознания.

Рентгеновская флуоресценция широко используется для определения содержаний элементов в биологических исследованиях [1-9]. Основные области применения включают в себя измерения токсичных и основных элементов в растениях, продуктах питания, образцах костей, зубов, кожи и тканей жизненно важных органов, волос, ногтей, крови, сыворотки, мочи, слюны. Эти исследования, как правило, являются частью прикладных программ, включающих экологические и метаболические исследования населения, проблем старения или влияния профессиональных факторов.

Некоторые элементы оказывают токсическое воздействие на организм и тело человека. Таким образом, имеется необходимость контролировать их уровни в человеческих органах и тканях. Кроме этого, важно повышать наши знания о связях между наблюдаемыми токсическими эффектами и концентрациями отдельных элементов в организме человека, в продуктах питания и в компонентах окружающей человека среды. Мониторинг и основные профессиональные и экологические исследования должны основываться на результатах измерений как непосредственно на человеке, так и на результатах анализов образцов, взятых у людей и отобранных в различных компонентах окружающей среды. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) в большинстве случаев является неdestructивным методом. Для анализа биологических образцов важно, что на результат анализа практически не влияет форма нахождения элемента в образце. РФА давно уже доказал свой потенциал для измерения концентраций первоначально эле-

ментов с высоким атомным номером Z в органах и тканях в естественных условиях, а в дальнейшем, с улучшением аппаратного обеспечения, стало возможным его применение для большинства элементов периодической системы элементов. В публикации сделан обзор достижений по применению метода рентгеновской флуоресценции в биологии и медицине в естественных условиях (*in vivo*) и при исследованиях небольших образцов в лабораторных условиях.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСОБЕННОСТЕЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ

Основными компонентами биологических образцов являются обычно элементы с низкими атомными номерами (C, O, N и H). Различают биогенные элементы, % мас.: кислород – 65, углерод – 18, водород – 10 и азот – 3. К макроэлементам относят элементы, суточная потребность которых превышает 200 мг. Это калий, кальций, магний, натрий, сера, фосфор, хлор. Реальная потребность организма человека в макроэлементах зависит от его возраста и веса. Она специфична для каждого элемента.

Кроме этого, следует упомянуть о микроэлементах, необходимых для жизнедеятельности растений, животных и человека. Это более 30 элементов, содержание которых в организме обычно мало, но они участвуют в биохимических процессах и необходимы живым организмам. Среди них (в алфавитном порядке ${}_ZM$): ${}_{35}\text{Br}$, ${}_{26}\text{Fe}$, ${}_{53}\text{I}$, ${}_{27}\text{Co}$, ${}_{25}\text{Mn}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{34}\text{Se}$, ${}_{9}\text{F}$, ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{30}\text{Zn}$. Чем меньше концентрация элемента или его соединения в организме, тем труднее установить его биологическую роль и идентифицировать соединения, в образовании которых он принимает участие. В число общепризнанных важных элементов входят V, Si и др.

АППАРАТУРА

Для последнего десятилетия характерно бурное развитие отдельных вариантов рентгенофлуоресцентного анализа. Отмечены достижения в развитии капиллярной оптики и микро-РФА. Сконструирован ряд новых моделей спектрометров РФА, в которых используются поликапиллярные линзы и полулинзы М.А. Кумахова в качестве коллимирующих систем [8, 10-15]. Это очень важно в случае применения в естественных условиях рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в костях, тканях и отдельных органах. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением [11, 15, 16], РФА с полным внешним отражением (**РФА с ПВО**) [11, 15, 17-22] и с поляризацией излучения [23-28]. При исследовании разнообразных биологических материалов широко применяются удобные портативные энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные (**ЭДРФА**) спектрометры ряда фирм [29-31]. Конструирование и массовое производство портативных спектрометров стало возможным после усовершенствования детекторов с термоэлектрическим охлаждением: кремний дрейфовых детекторов (silicon drift detectors, SDD) и PIN диодов и решением технологических проблем, связанных с выпуском небольших маломощных рентгеновских трубок с воздушным охлаждением [11, 32]. Методические особенности РФА с возбуждением флуоресценции синхротронным излучением (**СИРФА**) обсуждены в работе [12]. Сочетание возможностей варианта капиллярной рентгеновской оптики Кумахова и синхротронного излучения (**СИРФА + микроРФА**) [12, 15, 33-36], а также **СИРФА + РФА с ПВО** [11, 18, 20, 37] позволяет получать уникальные данные. Отдельные модели рентгеновских спектрометров позволяют выбирать варианты изменения спектрального распределения первичного излучения рентгеновских трубок (применение фильтров первичного излучения, поляризаторов, вторичных излучателей и др.) [15, 24, 38]. Это позволяет в 2-3 раза улучшать метрологические характеристики предлагаемых методик РФА конкретных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ОРГАНИЗМА

Краткая характеристика жидкостей организма

Кровь, лимфа, желчь, спинномозговая жидкость, слюна, слёзы, моча, пот, желудочный сок, женское молоко – это только основные жидкости организма. Человеческое тело состоит из множества клеток, разделённых микроскопическими промежутками, по которым циркулирует тканевая жидкость. В организме человека происходит непрерывный водный обмен с участием крови, межклеточных и тканевых

жидкостей. Кровь, лимфа и тканевая жидкость образуют внутреннюю среду организма, которая окружает его клетки. Цельная кровь состоит из жидкой части – плазмы (55 % мас.) и взвешенных в ней клеточных элементов (45 % мас.). В процессе циркуляции крови по организму в ней накапливается избыточная жидкость и ненужные химические вещества. При фильтрации крови в почках образуется моча. Количество крови составляет в среднем 6-8 % от массы тела человека; при весе 70-80 кг объём крови составляет более 5 литров. Кровь является самой подвижной средой в организме, она реагирует на незначительные физиологические и патологические сдвиги в организме. В ряде работ приводятся результаты исследования сыворотки крови, которую получают центрифугированием цельной крови.

Плазма крови содержит 90-92 % мас. воды и 8-10 % мас. сухого вещества. Сухой остаток состоит из органических соединений и минеральных веществ. Основными органическими соединениями плазмы крови являются белки, жиры и углеводы. Белки составляют 7-8 % мас. плазмы крови. Спинномозговая жидкость образуется из плазмы крови и содержит её основные компоненты, но они отличаются по содержанию. Тканевая жидкость образуется из плазмы, проникающей через стенки кровеносных сосудов в межклеточное пространство. Между тканевой жидкостью и кровью происходит обмен веществ.

Кровь является средой для переноса микроэлементов в человеческом теле. Перенос основных элементов и белков от матери к плоду изменяется в процессе беременности. Роль некоторых элементов во время дальнейшего развития человека, а также их значение при отдельных заболеваниях хорошо описаны в литературе. Таким образом, концентрации следовых элементов в образцах цельной крови, плазме или сыворотке представляют собой источник информации, позволяющей понять те или иные биологические процессы. Возможности РФА для решения подобных задач широко используются в настоящее время.

Применение РФА для исследования жидкостей организма

Рентгенофлуоресцентный анализ применяется для исследования химического состава крови с середины XX века [39-50]. В обзорной работе за 1980 г. J. Versieck и R. Cornelis [51] критически рассмотрели опубликованную информацию о содержаниях 18 микроэлементов в плазме крови и сыворотке здоровых людей и отметили, что значительная часть существующих противоречий между значениями, полученными разными исследователями обусловлена неадекватным отбором и обработкой проб или погрешностями применяемых методик анализа. Авторы обзора показали, что ещё предстоит проделать большую работу по установлению

нормальных уровней для большинства микроэлементов. Отмечены 4 работы по применению РФА, в частности [48, 49].

В работах последующих лет образцы цельной крови исследовались в [52-56, 58, 59, 64, 68, 72, 73, 75, 77-79, 81, 82, 84-88, 91-95, 97-103]; сыворотка в [52, 57, 58, 60, 61, 63, 64, 67, 69-71, 74, 84, 85, 87, 90, 96]; плазма [55, 62, 65, 80, 83, 89]. При этом рентгеновские спектрометры с дисперсией по энергии применялись авторами работ [52-56, 61, 72, 75, 81, 88, 91-94, 98-100, 102]; с волновой дисперсией [64, 78, 89, 97]; с полным внешним отражением [57-60, 62, 63, 65, 67, 69-71, 73, 74, 76, 77, 79-81, 83-87, 90, 95, 96, 103] и возбуждение синхротронным излучением в [66, 68, 82, 96]. При выполнении некоторых исследований используют несколько методов [61, 86, 88, 93, 94, 99, 102] и реже несколько вариантов РФА [81].

Используется несколько вариантов приготовления излучателей из образцов крови к РФА [7, 17, 20]. Это может быть жидкий образец в специальной кювете, простое накапывание нескольких миллилитров крови на фильтровальную бумагу, ватман, поликарбонатную плёнку, стекло или другие варианты подложек с последующим высушиванием [52-56, 61, 64, 67, 68, 75, 78, 90, 91, 97, 99-101]. Реже используется сухой остаток после выпаривания исходной пробы. Преимущество этих подходов: простота, экономичность, отсутствие загрязнений. Основной недостаток – высокая интенсивность рентгеновского фона из-за рассеяния первичного излучения возбуждающего источника на атомах с малым атомным номером, преобладающих в матрице цельной крови. Кроме того, непосредственно в цельной крови могут быть определены только часть элементов (P, S, K, Ca, Fe), концентрации которых достаточны для этого (десятки и сотни ppm). Для других элементов концентрации много меньше (несколько ppm для Zn, Br, Rb и ppb для Cu, Se, Cr, Sr, Pb и др.).

В табл. 1 представлены диапазоны содержаний некоторых элементов в крови и плазме (мкг/мл). Таблица составлена по данным работ [55, 58]. Эти данные позволяют оценить сложность решения задач определения содержаний отдельных элементов в образцах крови, плазмы и других жидкостей организма человека.

Проблема оценки очень малых содержаний элементов облегчается при использовании предварительной минерализации с помощью сухого или мокрого озоления с последующим прессованием таблеток [53, 55, 57-60], либо нанесением полученного после разложения крови остатка на плёнку или бумажный фильтр. В случае применения варианта РФА с ПВО полученный остаток переносится на специальный отражатель [20]. Стандартный вариант приготовления излучателей для РФА с ПВО предполагает введение в исследуемый материал пробы элемента

Таблица 1

Диапазоны содержаний некоторых элементов в крови и плазме (мкг/мл)

Table 1

Ranges of some elements in blood and plasma (µg/ml)

Элемент	Диапазон содержания в крови	Диапазон содержания в плазме
P	311-510	115-163
S	1680-2230	1200
K	1450-2490	160-211
Ca	37-78	90-109
Fe	151-634	0,87-1,87
Cu	0.1-5.5	0.97-1.64
Zn	1.5-14.4	0.67-1.17
Se	0.06-0.32	0.07-0.14
Br	2-198	-
Rb	0.7-6.0	0.04-0.58
Sr	0.016-0.095	0.03-0.046
Pb	0.03-0.100	0.016-0.13

внутреннего стандарта и получение в дальнейшем тонких образцов [19, 20, 84]. При этом устраняется проблема взаимных влияний элементов на результаты РФА. В случае жидкой пробы фиксированное её количество наносится пипеткой на отражатель (чаще всего из кварца) и высушивается. Из-за сложности матрицы крови для получения однородных образцов в виде тонких слоев обычно необходима дополнительная процедура обработки образца для проведения корректного анализа вариантом РФА с ПВО. В рассмотренных работах варьируются приёмы предварительного приготовления материала крови перед перенесением его на отражатель. Варианты разложения образцов цельной крови и сыворотки подробно рассмотрены в обзоре N. Szoboszlai [84]. Методические особенности применения РФА с ПВО в исследованиях содержания микроэлементов в биомедицинских образцах, а также и аспекты интерпретации полученных результатов обсуждены в работе A. Kubala-Kukus et al. [104].

Дополнительное улучшение пределов обнаружения может быть достигнуто с использованием более сложных обработок образцов, включающих стадию отделения Fe [23, 84]. Такая обработка образцов отнимает много времени, является более дорогой и в ряде случаев она неприемлема для клинических лабораторий, когда необходимо оперативно анализировать много образцов крови. Для этого желательны быстрые и простые процедуры для получения информации при минимальной обработке образцов. Следует подчеркнуть, что в последние годы получило развитие применение настольных спектрометров РФА с ПВО, которые благодаря своим характеристикам способствовали их применению при исследовании различных биологических объектов.

Приведём ещё несколько примеров применения РФА для исследования элементного анализа

цельной крови и сыворотки (работы, выполненные в 21 веке).

Определение содержаний Fe, Cu, Zn и Se в образцах сыворотки «здоровых» людей и пациентов с диагнозом рака выполнено с помощью варианта РФА с ПВО М.С. Buoso и др. [69]. Результаты показали, что отношение Zn/Cu и концентрация Cu может оказаться полезным инструментом для диагностики рака. Существенные различия в этих параметрах между нормальной и раковой группами были обнаружены для всех возрастных диапазонов. Возможность использования отношений содержания K/S и Fe/Zn при диагностике заболеваний апластической анемией и бронхиальной астмой отмечена в работе [64]. А. Ates и М. Ertugrul определяли содержания 16 микроэлементов (от Si до La) в сгустке крови (тромбе) сердечно-сосудистой системы пациентов [72].

А. Viksna и др. [73] сравнили две очень разные группы населения: группу высокого риска из Польши с высоким уровнем осложнений беременности и родов и одну эталонную группу низкого риска из Швеции. Причина для этого сравнения заключается в том, что авторы хотели выяснить, насколько население с высоким риском осложнений беременности из сильно загрязнённого района отличается от населения с низким риском осложнений беременности из района с более низкой степенью загрязнения окружающей среды. Авторы использовали варианты ЭДРФА (определяли содержания Fe, Cu, Se, Br и Rb) и РФА с ПВО (P, S, Cl, K, Ca, Fe, Zn, Cu, Se, Br, и Rb). С клинической точки зрения интересно заметить, что польские новорожденные в этом исследовании имели комбинацию низких уровней некоторых существенных микроэлементов (Zn и Se) с высоким уровнем токсичных элементов, таких как Pb и Cd. Исследуемый район в Польше известен высоким уровнем токсичных веществ в окружающей среде. В ходе исследования не было изучено в какой степени загрязнённая окружающая среда снижает поглощение основных элементов в местных пищевых цепях, и, таким образом, влияет на состояние питания матерей.

В качестве примера приведём вариант определения концентрации As в различных жидкостях и тканях тела, описанный в работе F. Moriya и др. [78]. Авторы описали отравление триоксидом As молодого человека, найденного дома мёртвым. Повышенные содержания As были зарегистрированы в жидкостях и тканях его тела (табл. 2). Максимальные концентрации As найдены в печени и желчи. По результатам исследования сделано заключение о том, что причиной смерти явилось отравление триоксидом As.

Т.И. Савченко и др. [66] в экспедиции 1996 г. были собраны кровь и волосы тундровых ненцев. Кровь забирали непосредственно в стойбищах и бригадах, затем доставляли вертолётном через 6 ч после взятия в полевую лабораторию. Образец

Таблица 2

Концентрация As в различных жидкостях и тканях тела человека [78]

Table 2

Concentration of As in various fluids and tissues of the human body [78]

Жидкости и ткани	Точка отбора	Концентрации As (мкг/мл или мкг/г)
Кровь	Левая сердечная камера	6.3
Кровь	Аорта	5.1
Желчь		22.9
Лёгкие	Левое	6.3
Лёгкие	Правое	8.4
Печень		23.0
Почки	Правая	16.4
Желудок		489(196) *

Примечание: * – общее количество, приведённое в скобках в мг. эквивалентно 255 мг триоксида As. Предел количественного определения составил 5 мкг/мл или мкг/г.

* – the total amount given in parentheses in mg is equivalent to 255 mg of As trioxide. The limit of quantitation was 5 µg/ml or µg/g.

эритроцитарной массы, полученный после центрифугирования и отделения плазмы и лимфоцитарного слоя, готовился нанесением 20 мкл на фильтр из ватмана площадью 1 см². Пробы высушивали на воздухе и помещали между двумя слоями фторопластовой плёнки толщиной 0.005 мм, натянутой в тефлоновых пальцах. Определение содержаний более 20 элементов выполнено с использованием СИРФА. Проведённые исследования образцов крови и волос могут служить основой для изучения экологических связей человеческой популяции и среды обитания.

В работе О.И. Ляминой и др. [89] исследована возможность рентгеноспектрального анализа крови и плазмы крови без предварительного отделения органической составляющей. Учёт влияния органической матрицы осуществлён путём определения общего содержания H, C, N и S методом органического элементного анализа, O и Na определены методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа, элементы, начиная с Mg, – методом локального РФА. Исходную пробу объёмом 50-100 мкл наносили на стекло и медленно высушивали на воздухе, при этом фиксировали потерю массы. Доля сухого остатка от первоначальной массы для цельной крови составила 15-23 % мас., для плазмы крови – 9-10 % мас. Полученные после высушивания проб частицы имели форму пластинок размерами 1-2 мм для цельной крови и 0.5-1 мм для плазмы крови. Специфика приготовленных таким образом проб заключается в следующем. Во-первых, получающиеся в результате высушивания пробы ограничены по массе и объёму, что требует использования рентгеноспектральных методов локального анализа. Во-вторых, получаю-

щиеся сухие пробы неоднородны как на макро- так и на микроуровне. Поэтому получение результата, адекватно отражающего состав исходной пробы, потребовало проведения локального анализа в различных участках сухой пробы с последующим усреднением. В-третьих, массовая доля элементов Н, С, N и О для высушенных препаратов крови весьма значительна, что определяет существенную интенсивность рассеянного рентгеновского излучения и, следовательно, рост интенсивности фона. В-четвёртых, для определения состава таких проб весьма трудно подобрать или синтезировать адекватные образцы сравнения (**OC, CRM**). Существующие стандартные образцы в основном предназначены для анализа жидких проб.

Сравнительно немного работ посвящены РФА других типов жидкостей: амниотических [105, 106], слюны [107-113], цереброспинальной жидкости [114]. Более чем в 10 работах приведены результаты исследований с применением различных вариантов РФА образцов урины: [67, 115-124].

В работе J.A. Liendo et al. [105] сравнили результаты, полученные с помощью спектрометра с возбуждением рентгеновской флуоресценции протонами (**PIXE**) и варианта РФА с ПВО, при определении содержаний Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn и Br в образцах амниотической жидкости. Для сравниваемых вариантов РФА получено практически полное совпадение результатов для K, близкие результаты отмечены для Cl, Ca и Fe для большей части образцов. Авторы обсудили причины отклонений результатов для Zn, Br, Cl и отметили необходимость дальнейших исследований для выбора оптимальных условий эксперимента, например, подготовка образца и режимы измерения.

M.L. Carvalho et al. [106] попытались оценить возможное влияние возраста матери на концентрации микроэлементов в амниотических водах, а также выяснить коррелируют ли эти концентрации с массой младенцев. Для анализа 16 образцов амниотической жидкости использовали РФА с полным внешним отражением. Органическую матрицу образцов амниотической жидкости удаляли обработкой HNO_3 с последующим трехкратным озолением кислородной плазмой. В качестве внутреннего стандарта использован Y. В образцах исследуемых жидкостей были обнаружены очень низкие уровни Ni и Sr, которые не зависели от возраста матери и веса ребенка. Cr, Mn, Se и Pb находились на уровне предела обнаружения. Zn, считающийся одним из ключевых элементов здоровья новорожденных, существенно не отличался в проанализированных образцах. Его концентрации варьировались от 0.1 до 0.9 мг/л. Единственными элементами, которые, по-видимому, достоверно коррелировали с возрастом матери и массой новорожденного, были Ca и Fe.

Рентгенофлуоресцентный анализ слюны

Слюна — это очень важная для организма человека, сложная биологическая жидкость. Она влияет на здоровье полости рта, облегчает жевание пищи и помогает в пищеварении [111]. Организм человека производит приблизительно от 1 до 1.5 л слюны в день. Основной компонент слюны вода (примерно 99.5 % мас.). Остальные компоненты (органические твёрдые компоненты и неорганические молекулы) меняются от одного индивидуума к другому или до нескольких раз в день на одного индивидуума. Важность понимания роли следовых элементов в физиологии человека привела к увеличению потребности в точных аналитических методах для анализа биологических жидкостей. Процедура отбора проб слюны и десневых жидкостей проста, относительно недорога, имеет низкую вероятность загрязнения. Так как данные по составу слюны или другой жидкости организма дают ценную информацию в области медицины, фармакологии и контроля окружающей среды, для их исследования применяют различные методы анализа в том числе и РФА [104-113].

В качестве примера применения РФА для исследования других жидкостей организма рассмотрим результаты, полученные J.A. Abraham et al. при анализе образцов слюны и жидкости из полостей в дёснах для курящих и некурящих [109]. На рис. 1 представлен рентгеновский спектр для образца жидкости из дёсен. Показаны пики зарегистрированных элементов вместе с кривой, аппроксимирующей фон. В табл. 3 приведены средние величины концентраций элементов (в мкг/мл) для образцов жидкости из полостей в дёснах и слюны для курящих и некурящих. Наиболее существенные различия в концентрациях между курильщиками и некурящими были найдены в образцах слюны для S, K и Ca.

Цель работы J.A. Abraham et al. (2014 г.) [110] — определение концентрации Ti, V и Al в слюне и дес-

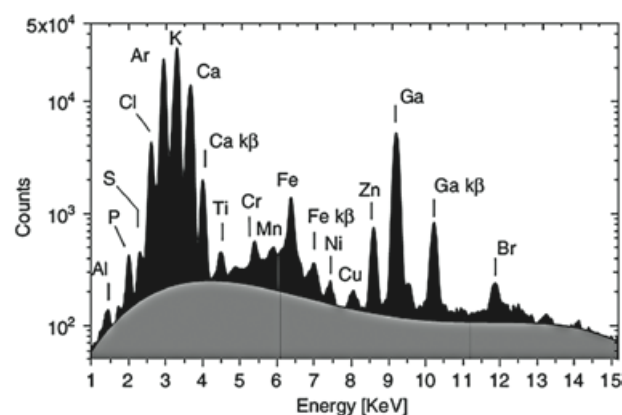


Рис. 1. Измеренный спектр для образца жидкости из дёсен. Показаны пики зарегистрированных элементов вместе с кривой, аппроксимирующей фон.

Fig. 1. Measured spectrum for the gum fluid sample. The peaks of the registered elements are shown along with the curve approximating the background.

Таблица 3

Средние величины концентраций элементов (в мкг/мл) для образцов жидкости из полостей в дёснах и слюны для курящих и некурящих [109]

Table 3

Average values of element concentrations (in µg/ml) for fluid samples from gum cavities and saliva for smokers and nonsmokers [109]

Элементы	Жидкости из полостей в дёснах		Слюна	
	Курящие	Некурящие	Курящие	Некурящие
P	69 ± 15	-	165 ± 90	-
S	214 ± 55	50 ± 10	98 ± 30	15 ± 6
Cl	386 ± 95	101 ± 20	-	-
K	322 ± 35	193 ± 30	1330 ± 500	108 ± 15
Ca	113 ± 15	150 ± 40	145 ± 40	24 ± 6
Ti	19 ± 3	9 ± 4	15 ± 5	7 ± 4
Mn	20 ± 5	70 ± 35	75 ± 30	35 ± 25
Fe	20 ± 5	40 ± 5	20 ± 5	10 ± 3
Cu	10 ± 5	8 ± 3	35 ± 15	10 ± 5
Zn	40 ± 10	35 ± 5	40 ± 15	15 ± 5

невой щелевой жидкости пациентов с дентальными имплантатами с помощью РФА с ПВО с использованием синхротронного излучения. Измерения проводились для чистого титана и сплава Ti-Al6-V4. Разложение металлов в жидкостях полости рта вполне ожидаемо, потому что слюна – химически агрессивная среда. Измерения выполнены на станции TXRF на LNLS (Кампинас, Бразилия) с использованием синхротронного тормозного пучка для одновременного эффективного возбуждения определяемого элемента (Ti) и внутреннего стандарта (Ga), а также других интересующих элементов, таких как Ca, V, Cr, Mn, Al, S, P. Оценки минимальных пределов обнаружения для образцов слюны в этих экспериментальных условиях показали, что они составили 0.5 мкг/мл для Al, 0.1 мкг/мл для Ti

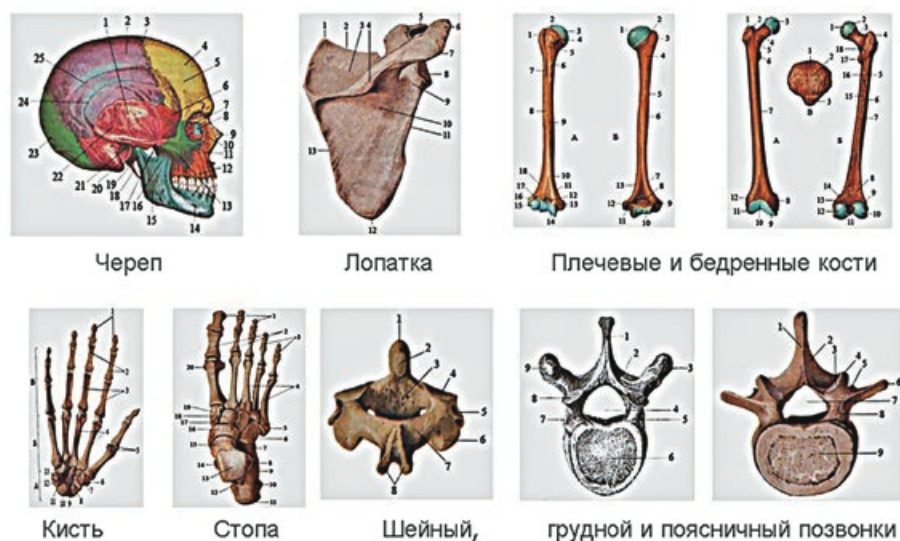
и 0.04 мкг/мл для V. Полученные авторами результаты будут способствовать применению разработанной методики как средства определения прогрессирующей коррозии.

ПРИМЕНЕНИЕ РФА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОСТЕЙ И ДРУГИХ ОРГАНОВ ЧЕЛОВЕКА

Варианты изучаемых костей человека представлены на рис. 2. Необходимо отметить сложный рельеф поверхности отдельных костей, что порождает определённые проблемы при проведении РФА.

Первым применением в естественных условиях (in vivo) РФА были измерения P.B. Hoffer и др. [125] содержания природного йода в щитовидной железе. Позже сообщалось о методе для измерения в ткани человека in vivo йода от рентгеновских контрастных средств [126]. Однако в реальной практике вариант in vivo нашёл применение при исследованиях именно костей и зубов. На рис. 3 схематически представлена аппаратура для in vivo измерений [127] и расположение человека при измерениях. Человек сидит в кресле специальной конструкции. В табл. 4 представлены элементы, успешно измеренные in vivo с использованием РФА, и указаны авторы, впервые выполнившие измерения в соответствии с информацией D.R. Chettle et al. [128]. Три последние колонки добавлены автором обзора.

Измерения Pb in vivo начались ещё в 1971 г. [139]. Авторы использовали γ-излучение с энергией 122 кэВ от источника ^{57}Co для возбуждения рентгеновского излучения K-серии Pb. Авторы применили 90° геометрию рассеяния, чтобы получить максимальную разность энергий между некогерентно рассеянным излучением (по существу фон) и наиболее интенсивным K-рентгеновским излучением Pb (основной сигнал). Участком измерения были кости пальца. С тех пор был разработан ряд альтернативных методик РФА. Через некоторое время было дано

**Рис. 2.** Варианты костей человека.**Fig. 2.** Variants of human bones.

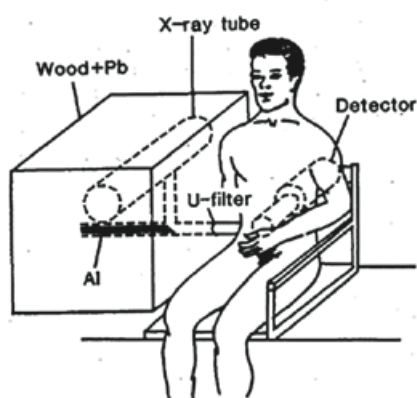


Рис. 3. Аппаратура для *in vivo* измерений [127].

Fig. 3. Apparatus for *in vivo* measurements [127].

описание систем для измерения Cd, Hg, Au, Pt, U, Fe, Sr, Gd и ряда других элементов [131-158]. Авторы большинства из этих работ измеряли содержания Pb и Sr в образцах костей и зубов.

Успехи в применении РФА *in vivo* позволили разработать оригинальные методики для измерения содержаний токсичных элементов Cd, Hg и Pb. Исследования *in vivo* для этих элементов обеспечили специалистов важными данными о концентрации и кинетике (перемещениях и видоизменениях в организме человека) элементов. Эта информация представляет большую ценность для исследователей в области экологии и промышленности. РФА является единственным известным и приемлемым по стоимости, а также получаемой пациентом при измерении дозе излучения методом для количественного определения свинца в кости *in vivo*. Метод РФА можно использовать для определения концентрации Pb в костях в случае подозрения на свинцовую интоксикацию, для более фундаментальных исследований, а также и для его связи с более традиционными индексами воздействия Pb (в крови и моче). При интоксикации метод показывает,

сколько Pb сохранилось в костях, сигнализируя о риске будущего эндогенного воздействия костного Pb. В настоящее время Pb представляется наиболее изученным элементом в научно-исследовательских центрах мира. Результаты исследования поведения Pb в костях важны в отношении профессионального облучения, гормональных изменений, переломов и ряда специфических заболеваний.

В последнее десятилетие интерес к разработке систем РФА *in vivo* значительно возрос. Это было вызвано такими медицинскими проблемами, как безопасность широко используемых контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) на основе Gd и возрастающей тревоги общественности по поводу влияния на здоровье населения фторирования воды. Для решения этих проблем был разработан ряд успешных систем *in vivo*. Получение данных с помощью этих систем предполагает более своевременное медицинское вмешательство. В работе D.R. Chettle et al. [159] обсуждены новые эффективные системы для измерения Gd [160, 161] и F [162]. Авторы завершают свой обзор обсуждением возможностей будущих направлений исследований.

В работах [163, 180] предложена методика рентгенофлуоресцентного определения содержаний ряда элементов в головках бедренных костей и оссификатов больных коксартрозом. При операциях тотального эндопротезирования тазобедренного сустава имеется возможность прижизненного получения образцов костной ткани. Образцы костной ткани высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса и помещали в стеклоуглеродные тигли. Озоление проводили при температуре 450-470 °C в течение двух часов. По разнице массы образца до и после озоления оценивали содержания минеральных веществ (% мас.). Порошок золы помещали в Al-кювету с дном из тонкой кальки при измерениях в коротковолновой области рентгеновского спектра

Таблица 4

Элементы, успешно измеренные *in vivo* с использованием РФА и авторы, впервые выполнившие эти измерения [159]

Table 4

Elements successfully measured *in vivo* using XRF, and the authors who first performed these measurements [159]

Элемент	Z	Первое сообщение	Год	Вариант РФА	Орган	Литература
Sr	38	A. Pejovic-Milic et al.	2004	ЭД	кости	136
Cd	48	Christoffersson J.-O. и Mattsson S.	1983	ЭД	почки	127
I	53	P.B. Hoffer	1968	ЭД	печень	125
Fe	26	M. Estevam и Appoloni C.R.	1913	PXRF	кости	137
Gd	64	M. Lord	2018	ЭД	кости	138
Pt	78	Jonson	1988	ЭД	почки	132
Au	79	M.C. Scott.	1988	ЭД	кости	133
Hg	80	J. Börjesson	1995	ЭД	почки	134
Pb	82	L. Ahlgren et al.	1976. 1979	ЭД	фантом пальца	129. 139
		L. Welopolski et al.	1983	ЭД	берцовая кость	130
		L.J. Somervaille et al.	1985	ЭД	кости	131
U	92	J.M. O'Meara	1997	ЭД	фантом кости	135

(спектрометр VRA-30). В качестве излучателей в случае измерения интенсивностей $K\alpha$ -линий Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn и Fe использовали таблетки из прессованного порошка на подложке из борной кислоты (спектрометр СРМ-25). Полученные результаты показали, что в головках бедренных костей и оссификатах повышено по сравнению с контрольными образцами содержание Sr, Nb и Pb и понижено Zn, Zr и Rb. Возможно, что некоторые элементы, встраиваясь в кристаллическую решетку гидроксиапатита головки бедренной кости, не обеспечивают должной прочности костной ткани (что подтверждается клиническими данными). Снижение содержания Zn в головках бедренной кости больных коксартрозом согласуется с известным фактом снижения активности окислительно-восстановительных реакций в поврежденной патологическим процессом кости, поскольку Zn входит в активный центр некоторых ключевых ферментов, катализирующих эти процессы. Кроме того, как в головках бедренных костей, так и в оссификатах выявлено снижение содержания Fe, K, S и повышение Si. Выявлена тенденция некоторого повышения концентрации Ca в костной ткани больных коксартрозом по сравнению с образцами из контрольной группы.

В работах [162, 170-172, 177-185, 187-192, 197-199, 202-208, 212-218] исследовались образцы костей, а в [164-169, 173-176, 186, 193-196, 200, 201, 209, 211] зубов и имплантов. При этом авторы [163, 165, 168-170, 173-175, 177, 181, 185, 186, 188, 191, 198-200, 203, 205] применяли варианты с синхротронным излучением.

ПРИМЕНЕНИЕ РФА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЛОС И НОГТЕЙ

В настоящее время волосы и обрезки ногтей широко используются в качестве биоиндикаторов для оценки статуса микроэлементов у человека и, в гораздо меньшей степени, также для животных. Образцы волос и ногтей легко собрать, транспортировать, подготовить для анализа и хранить [66]. Отбор волос является неинвазивной процедурой, в отличие от отбора проб крови, что особенно важно в эпидемиологических исследованиях. Волосы и ногти по сравнению с такими биологическими тканями человека, как мышцы, почки и печень, кровь, моча более стабильны и поэтому весьма полезны для некоторых исследований. Содержание элементов в образцах волос обычно в 50 до 100 раз выше, чем, например, в крови или моче. Информация о кратковременном или долгосрочном воздействии на человека можно получить, выполняя определение содержаний элементов для отдельных участков волос или ногтей. Однако, как показывают результаты некоторых исследований, довольно рискованно предполагать априори, что следовые количества элементов в волосах и ногтях отражают различия

между классами пациентов, например, «здоровых» и «больных» людей или животных.

В ногтевой пластинке выделяют два слоя: дорсальный (прочный) и вентральный (мягкий), обращенный к ложу ногтя.

Первые публикации по использованию РФА для определения уровня микроэлементов в волосах головы человека с целью оценки влияния факторов окружающей среды и воздействия токсичных элементов появились в конце 60-х – 70-е гг. [219-221]. Концентрации элементов в сыворотке крови часто не соответствуют их содержаниям в организме, так как их концентрации в крови контролируются гомеостатическими механизмами. При формировании волоса элементы постоянно включены в кератиновые структуры и, следовательно, исключены из метаболических процессов. Вопросам разработки методик РФА волос уделяется большое внимание [219-264].

Результаты, полученные в ходе исследований по применению РФА для ногтей представлены авторами работ [66, 253, 265-276]. Обрезки волос и ногтей широко используются как биоиндикаторы статуса микроэлементов человека и реже для животных. Результаты исследования P. Bode et al. (2008 г.) [253] показали, что довольно рискованно предполагать априори, что уровни микроэлементов в волосах и ногтях отражают различия между классами людей, например, «здоровые» и «больные» люди или животные. В этом исследовании, связанном с хроническим гепатитом, уровни Cu в печени по результатам биопсии не отражались уровнем Cu в волосах и ногтях. Тем не менее, авторы отметили, что рэлеевское рассеяние рентгеновского излучения и рамановский континуум содержат ценную информацию об органическом матричном составе объекта, состоящего из элементов с низким Z. В этом исследовании получены первые признаки того, что накопление Cu, возможно, может влиять на меланин в ногтях и волосах, что дает потенциально благоприятные перспективы для неинвазивного мониторинга статуса Cu в печени.

В работе В.А. Труновой и др. (2009 г.) [265] исследованы обрезки ногтей рук и ног молодых людей от 20 до 30 лет обоего пола с применением для возбуждения флуоресценции синхротронного излучения (СИРФА) станции элементного анализа в Сибирском центре синхротронного излучения Института ядерной физики СО РАН. Три энергии первичного излучения использованы: 15, 23 и 44 кэВ. Диапазон определяемых элементов от S до Bi (33 элемента). Авторы провели детальные измерения для 17 элементов от S до Sr, которые были зарегистрированы во всех образцах. Спектры обрабатывали с применением программы AXIL. Для оценки концентраций использовали один CRM NIES по 5 (образец волос человека, Япония). Оценки влияния химического состава исследуемых образцов на результаты определения содержаний отдель-

ных элементов, к сожалению, не представлены. Примерные диапазоны изменения содержаний некоторых элементов (в % мас.): Na 0-0.1, Mg 0-0.8, Al 0-0.17, Si 0-0.54, P 0.01-0.06, S 0.27-4.5, Cl 0-2.26, K 0-0.6, Ca 0.03-0.6, Fe 0-0.7, Zn 0-0.31, Rb 0-0.075) в соответствии с данными, представленными в работе, позволяют предположить, что для некоторых элементов матричные эффекты могут быть существенными. Возможно, получаемые при этом погрешности анализа не изменят качественных выводов, сделанных в работе [265].

Основные выводы авторов:

- распределение химических элементов одинаковое во всех видах ногтей донора.
- характер распределения химических элементов индивидуален для каждого человека, поэтому материал ногтей подходит для диагностики индивидуального состояния.
- отмечен широкий диапазон между значениями концентраций практически всех элементов здоровых людей.
- перед тем как использовать ногти в медицинской диагностике, необходимо провести углубленное исследование содержания химических элементов в ногтях определенного человека (выяснить, как химический состав зависит от диеты, геохимии окружающей среды, условий жизни и труда и др.).
- ногтевая пластина более устойчива к экзогенным факторам по сравнению с волосами.

C.W. Roy et al. (2010 г.) [266], показали на фантоме ногтя, что энергодисперсионный вариант РФА приемлем для одновременного определения содержаний As и Se в ногтях человека. C. Pearce et al. исследовали микрораспределение As, а также его компонентный состав (speciation) в вырезках ногтей ног у детей, живущих рядом с историческим золотым рудником [267]. Использовали вариант СИРФА (возможности синхротрона APS, США: размер рентгеновского пучка 3 ± 1 микрон, время измерения в одной точке 5 с, шаг 5 микрон; в эксперименте использовали для картирования размер пучка 10x10 микрон, экспозиция 2 с, шаг 10 микрон). Энергия первичного (возбуждающего) пучка 13 кэВ (энергия K-края поглощения As 11.88 кэВ, энергия L-края поглощения Pb 13.04 кэВ). При таких условиях возбуждения излучение PbL α -линии не возбуждается. Для определения вида соединений As (арсенит As₂O₃, арсенат As₂O₅, реальгар AsS) применили вариант XANES (X-ray absorption near edge structure). Результаты анализа двух тонких срезов ногтей на ногах, проанализированных в этом исследовании, показали, что As в основном содержится в вентральном и дорсальном слоях ногтевой пластинки и что самое высокое содержание As было в вентральном слое. Микрораспределение As также с использованием синхротрона (CLS, Канада) исследовалось M.R. Gherase et al. [268]. В этом эксперименте для картирования использовали размер пучка 28x10 микрон, экспозицию 30 с, шаг 50 микро-

метров). Данные измерения микрораспределения As в 9 поперечных срезах человеческих ногтей от трех здоровых людей подтверждают преимущественное накопление As в дорсальном и вентральном слоях ногтя человека. По большей части наблюдаемое неоднородное распределение авторы объяснили на основе существующих знаний о накоплении As в кератиновых тканях и структуре кератина в ногтях человека. Однако микроскопические области (50x50 мкм²) с очень высокой концентрацией As (более 8 мкг/г) на трех картах (два ногтя на пальце и один ноготь на ноге) не нашли объяснения. Авторами предложены и обсуждены возможные пути накопления As, которые могут объяснить повышенное его отложение в ногтях за короткое время (~1 день). Однозначных выводов сделано не было, и авторы считают, что необходимы дальнейшие исследования этой проблемы. C.A. Pineda-Vargas et al. [269] использовали методы микро-PIXE (рентгеновское излучение, индуцированное частицами) и микро-RBS (спектрометрия обратного рассеяния Резерфорда) для определения трехмерных карт концентрации 18 элементов в ногте человека: основные (C, N и O), неосновные (P, S, Cl, K и Ca) и микроэлементы (Fe, Mn, Zn, Ti, Na, Mg, Rb, Br, Sr и Se). Хотя распределение As в работе не исследовалось, было обнаружено неоднородное распределение серы (элемента, связанного с накоплением As). Авторы сообщили о низком содержании S в поверхностном слое ногтя человека на начальных стадиях роста и о неоднородном её распределении на картах поперечного сечения. Авторы связали эти результаты с присутствием различных кератинов, которые содержат больше или меньше атомов S в своей структуре. К сожалению, не были приведены количество образцов ногтей и людей на картах поперечного сечения.

D.E.B. Fleming et al. предложили варианты градуировки методик определения Mn и Zn [270] в вырезках ногтей человека. Улучшенные возможности определения As, Pb, Se, Cr и Zn в ногтях с использованием новых портативных рентгеновских спектрометров обсуждены в [271-276].

РФА КОЖИ

Кожа – наружный покров организма. Общая площадь кожи взрослого человека составляет 1.5-2 м². Примеры решения различных задач с использованием данных, получаемых с помощью РФА кожи, представлены в работах [277-286].

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И НАРКОТИКОВ

В работах [287-323] представлены результаты разработки и применения РФА для исследования химического состава некоторых лекарственных препаратов.

В последние десятилетия XXI века фармацевтические продукты регулярно становятся лакомой мишенью для фальсификаторов. К сожалению, эта проблема распространилась по всему миру и в настоящее время касается всех видов лекарств [323]. Контрафакты могут не содержать активный ингредиент, содержать правильный полезный ингредиент, но в другом количестве, неправильный активный ингредиент, неправильный состав вспомогательных веществ (наполнителей) и даже токсичные соединения. Препарат также может быть хитрой комбинацией оригинальных и поддельных частей. Подлинная фирменная упаковка может быть повторно использована, подвергнута манипуляциям и введена новая «лекарственная продукция». В качестве альтернативы, подлинный лекарственный продукт может быть украден или повторно использован после истечения срока годности и перепакрован с новым макиажем или новой датой истечения срока годности [323]. Как лекарственный продукт, так и упаковка должны быть проанализированы на этапе аутентификации.

Производство контрафактных лекарственных препаратов является уголовной проблемой, которая во всем мире представляет серьёзный риск для здоровья населения. В Бразилии Виагра® и Сиалис® являются самыми фальсифицированными лекарственными препаратами, используемыми для лечения проблем, связанных с эректильной дисфункцией. R.S. Ortiz et al. [307] показали, что РФА является превосходным аналитическим методом для полуколичественного определения активных ингредиентов (в случае силденафила цитрата, который представляет S в своей структуре) и наполнителей, таких как фосфат кальция, оксид титана и оксид железа (Ca, Fe, P и Ti). По 41 коммерческому образцу и 56 контрафактным образцам оценивались химические отпечатки с помощью данных РФА, а матричные данные были связаны с хемометрическими методами (анализ главных компонентов и иерархический кластерный анализ), чтобы успешно классифицировать таблетки, исследуемые в подлинных и контрафактных группах. Образцы разделились на семь групп: A, B, C, D и E (группа поддельных препаратов), F и G (группа подлинных лекарств).

W. Romão et al. [301] с помощью РФА определяли Cl, K, Ca, Fe и Cu как неорганические компоненты, присутствующие в мета-хлорфенилпиперазине (meta-chlorophenylpiperazine, m-CPP) таблетках. Напротив, более высокие концентрации Cl и более разнообразный набор элементов (P, Cl, Ca, Fe, Cu, Zn, Pt, V, Hf, Ti, Pt и Zr) были найдены в 3,4-метилендиоксиметамфетамине (3,4-methylenedioxymethamphetamine, MDMA) таблетках. Хемометрический анализ главных компонентов (Программа Pirouette v. 3.11), применяемый для РФ данных, разделил образцы на три группы: m-CPP таблетки (четыре образца), MDMA таблетки (двадцать три образца) и таблетки без активных ингредиентов (три образца).

ПРОДУКТЫ ПИТАНИЯ

История медицины и продуктов питания неразрывно связаны. В течение длительного времени именно питание было единственной медициной для человека. Химические элементы продуктов питания участвуют в различных обменных процессах организма и формировании некоторых тканей и органов. Si, Mg и Mn входят в состав некоторых ферментов. Ca, Mg и P необходимы для предотвращения или при лечении сердечно-сосудистых заболеваний. Fe, Co, Ca, Mg и P участвуют в формировании костных тканей, зубов, нормализуют свертывание крови, улучшают деятельность нервной системы. Cl необходим для образования желудочного сока, формирования плазмы крови и активизации ферментов. Йод участвует в образовании гормона, предотвращающего развитие болезней щитовидной железы.

В настоящее время результаты анализа пищевых продуктов являются одним из основных источников информации об их качестве. В Европе и США созданы банки данных о многих компонентах разных видов продуктов. Эта информация используется в интересах научного сообщества, для поддержки промышленности и правительства в сферах, связанных с питанием и здравоохранением. Достижения в области информационных технологий привели к внедрению автоматизированных систем поиска необходимой информации в базах данных.

Ассортимент анализируемых с помощью РФА пищевых продуктов весьма разнообразен: молоко и молочные продукты, зерно и хлебопродукты, мясо, рыба и морепродукты, овощи и фрукты, сахар, мёд, соки, алкогольные (спирт, водка, коньяки, ром, вино, пиво) и безалкогольные напитки (питьевая и минеральные воды, лимонад, чай, кофе). Информацию об особенностях применения РФА при исследовании некоторых продуктов можно найти в обзорах [324-334]. Ограничимся в настоящей работе кратким рассмотрением возможностей РФА для морепродуктов и пряностей.

РФА морепродуктов

Морепродукты (блюда из морепродуктов) являются важной составляющей сбалансированного питания человека. Они содержат полезные для здоровья вещества, более тридцати микроэлементов, прекрасно усваиваются нашим организмом и практически не имеют противопоказаний. Диета, основанная на употреблении морепродуктов, сокращает риск сердечно-сосудистых заболеваний, помогает бороться с лишним весом. Морепродукты - кладёзъ йода.

В работе П. Зузаана и др. [335] показана возможность определения Mn, Fe, Zn, Se, Br, Rb и Sr в порошке высушенных рыб. Исследованы следующие виды рыб: плотва, хариус, окунь, ленок. Измерения выполнены на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре с полупроводниковым

детектором. Рентгеновское излучение образца возбуждалось кольцевым радиоизотопом Cd^{109} . Время измерения одной пробы 1000 с. Отмечены существенные колебания содержаний Zn, Br и Rb в зависимости от вида рыб. А.Н. Khan et al. [336, 337] образцы пресноводной рыбы и креветок после очистки и разрезания на мелкие кусочки танталовым ножом тщательно промывали водопроводной, потом дистиллированной и деионизованной водой. Избыток воды удаляли белой тонкой бумагой и затем сушили на воздухе для определения чистого веса. Образцы окончательно высушивали при 150 °С, чтобы их легче измельчать, а затем хранили в эксикаторе. Измельчение производили в ступке из карбида алюминия. Из полученного порошка прессовали таблетки. Флуоресцентное излучение определяемых элементов (K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb и Sr) возбуждали кольцевым изотопом Cd^{109} активностью 10 мкюри, время измерения 5000 с.

В работе П.М. Фаркова и др. [338, 339] рассмотрены три способа подготовки излучателей для РФА: прессование таблеток из предварительно просушенного и измельченного материала на подложке из борной кислоты, сухое озоление порошков и сплавление пробы с тетраборатом лития, закрепление озолённой пробы массой 30 мг на фильтре. Для уменьшения потерь некоторых элементов при озолении, пробы перед данной операцией заливали спиртом-ректификатом и оставляли на два часа. Сухое озоление проводили при постепенном нагревании до 450 °С с постоянным доступом воздуха. Далее для второго варианта подготовки излучателей навеску золы (300 мг) сплавливали с $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при температуре 1100 °С в соотношении 1 : 11. Для третьего варианта золу массой 30 мг закрепляли на фильтре с помощью водного раствора карбометилцеллюлозы. Озоление улучшает пределы обнаружения, сплавление пробы обеспечивает однородность, а разбавление флюсом (второй способ) и использование ненасыщенного слоя (третий способ) снижает влияние химического состава анализируемого материала. Поэтому, если для прессованного материала для градуировки использованы СО биологических (растительных) образцов, то для озолённых проб применяли СО горных пород различного происхождения. Интенсивности аналитических линий Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca и Fe измеряли на 16-канальном рентгеновском спектрометре CPM-25 (Rh анод, 30 кВ, 40 мА), а Zn, Rb и Sr на сканирующем спектрометре VRA-30 (Ag-анод, 50 кВ, 20 мА). Дополнительную информацию по применению РФА для исследования морепродуктов можно найти в табл. 5, подготовленной по данным из работ [335-353].

РФА пряностей

Пряности или специи – это пищевые продукты растительного происхождения. Они отличаются оригинальным вкусом и ароматическими свойствами. Использование специй улучшает вкусовые свой-

ства и повышает аппетит. Специи используются для улучшения запаха пищи, придания продуктам нового аромата и вкуса, а также для усиления сохранности продуктов при их хранении, так как почти все специи обладают антибактериальными и антиоксидантными свойствами. Пряности классифицируют на группы в зависимости от того, какая часть растения находит практическое применение: *семена* – горчица, мускатный орех; *плоды* – анис, тмин, кориандр, кардамон, перец, ваниль, бадьян; *цветы и их части* – гвоздика, шафран; *листья* – лавровый лист, розмарин; *кора* – корица; *корни* – имбирь. Информацию об особенностях применения РФА при исследованиях пряностей можно найти в работах [354-359].

В табл. 6 представлены некоторые результаты, полученные В.А. Bataina et al. с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра [354].

T.L. Alexandre et al. [356] показали возможности классификации некоторых видов, родов и семейств растений методом рентгеновской спектрометрии. Авторы использовали семена нескольких видов и сортов гвоздики и видов бананов для демонстрации применимости метода. Е. Hondrogianis et al. [358] использовали РФА с волновой дисперсией для количественного определения содержаний 16 элементов, найденных в образцах тмина из Китая, Индии, Сирии и Турции. Образцы тмина измельчали и прессовали таблетки в Al-куветы. Для градуировки методики использовали CRM 1515 (листья яблони), CRM 1547 (персиковые листья), CRM 1549 (обезжиренное сухое молоко) и CRM 1575a (сосновые иглы). Они были отобраны на основе широкого диапазона содержаний соответствующих элементов, ранее определённых в работах разных авторов при исследованиях образцов тмина. Используя дискриминантный анализ, авторы смогли разработать математическую модель, позволяющую идентификацию страны происхождения тмина с 87.5 % успеха на основе использования концентраций восьми элементов (Ca, K, Mg, Fe, Na, Zn, Sr и Mn). Измерение только восьми элементов, необходимых для дискриминации среди образцов тмина из этих стран приводит к сокращению времени анализа. Кроме того, этот неразрушающий метод требует только одного прибора (S4 Explorer, Bruker AXS), который является автоматизированным и, следовательно, имеет потенциал не только для высокопроизводительного скрининга тмина из рассмотренных стран, но потенциально других пряностей из разных стран.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В КРИМИНАЛИСТИКЕ

Известен принцип: «каждый контакт оставляет след», а именно, небольшая часть материала, связанного тем или иным образом с преступником, обычно остаётся на месте происшествя. Часть материала

Таблица 5

Информация по РФА морепродуктов

Table 5

Information about XRF of seafood

Объект анализа	Элементы	Вариант РФА	Пробоподготовка	Способ анализа	Год	Литература
Рыбы	Mn, Fe, Zn, Se, Br, Rb, Sr	ЭД	Истирание, прессование	Внутреннего стандарта	1980	335
Рыбы, креветки	K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr	PIXE	Истирание, прессование	Внешнего стандарта	1987	336
Рыбы	K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr	ЭД	Истирание, прессование	Внешнего стандарта	1989	337
Рыбы	Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe Zn, Rb, Sr	ВДРФА	1. Истирание, прессование 2. Озоление и сплавление 3. Озоление и фильтр	Внешнего стандарта Стандарта фона Стандарта фона	2002	338
Рыбы	C, N, O	ВДРФА	Истирание, прессование	Регрессия	2005	339
Рыбы	K, Ca, Fe, Zn, Se, Rb, Sr	ЭД с вторичным излучателем	Лиофилизация, истирание, прессование	СФП*	2005	340
Крабы, креветки	K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Pb	ЭД	Лиофилизация, истирание, прессование	СТП*	2007	341
Рыбки <i>Danio rerio</i>	Zn, Cd	РФА с ПВО	Разложение, озоление	Внутреннего стандарта	2008	342
Омары	S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr	ЭД	Замораживание, истирание, прессование	СФП*	2008	343
Рыбы	Cr, Cu, Zn, Pb	СИРФА с ПВО	Лиофилизация, разбавление	Внутреннего стандарта	2008	344
Улитки	Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn	ЭДСИРФА	Без специальной подготовки	Внешнего стандарта	2009	345
Водоросли	Cu	РФА с ПВО	Лиофилизация, разбавление	Внутреннего стандарта	2009	346
Рыбы	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr	ВДРФА	Истирание, прессование	-	2012	347
Рыбы	Hg	СИРФА	Истирание, извлечение протеина	Качественный анализ. AXIL	2012	348
Губки	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba	ВДРФА	Истирание, прессование	Внешнего стандарта Стандарта фона	2013	349
Личинки мидии	Cu	СИРФА	Специальная подготовка	AXIL	2014	350
Моллюски	Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr	РФА с ПВО	Суспензии	Внутреннего стандарта	2014	351
Водоросли	Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Cd, Hg, Pb	ЭД			2017	352
Моллюски	Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe, Zn	ВДРФА	Лиофилизация, истирание, прессование	Внешнего стандарта	2019	353

Примечания: * СФП – способ фундаментальных параметров. СТП – способ теоретических поправок.

* СФП – method of fundamental parameters. СТП - method of theoretical corrections.

Таблица 6

Концентрации элементов в образцах специй. % мас. [354]

Table 6

Concentrations of elements in spices samples [354]

Элемент	Мускатный орех	Кориандр	Сафлор	Сумах	Анис	Перец чёрный	Кардамон	Тмин чёрный
Mg	0.45	0.085	0.55	-	-	0.0355	0.34	0.38
Al	0.021	0.077	0.14	0.0038	0.015	0.017	0.014	0.007
Si	0.017	0.23	0.39	0.011	0.027	0.034	0.16	-
P	0.17	0.058	0.24	0.053	0.057	0.039	0.03	0.57
S	0.14	0.043	0.13	0.026	0.052	0.03	0.028	0.29
Cl	0.04	0.18	0.32	1.9	0.11	0.078	0.14	0.05
K	0.63	0.47	0.96	0.13	0.54	0.29	1.12	1.2
Ca	0.3	0.45	0.21	0.046	0.25	0.094	0.2	0.9
Mn	0.012	0.04	0.05	0.0012	0.0019	0.07	0.016	0.006
Fe	0.015	0.14	0.058	0.016	0.016	0.019	0.06	0.022
Zn	0.0044	0.0038	0.0034	0.0032	0.0035	0.0027	0.005	0.0094
Sr	0.0011	0.0019	0.0011	0.0002	0.0006	0.0004	0.0005	0.0013

с этого места в некоторых случаях переносится преступником (например, в убийстве, возникшем в результате конфронтации между жертвой и агрессором, на нападавшем иногда обнаруживают остатки от жертвы и наоборот). Исключительно полезными судебно-медицинскими доказательствами являются жидкости организма, волосы, кости, ногти и др., потому что они предоставляют информацию, которая позволяет криминалистам идентифицировать одного из участников криминального события. Примеры применения РФА при криминалистических исследований: представлены в работах [360-378].

Помимо исследования вещественных улик с места преступления криминалистам приходится решать проблемы, связанные с идентификацией останков, фальсификацией пищевых продуктов, лекарств и материалов, используемых при зубном протезировании, умышленных или случайных отравлений людей. Некоторые примеры рассмотрены в предыдущих разделах обзора [78, 311].

В работе F. Zapata et al. [361] представлен критический обзор работ по использованию в криминалистике новых спектрометрических методов для анализа жидкостей организма. Автор упоминает и работы с применением РФА. В принципе, РФА применяется при различного рода криминалистических исследованиях [78, 141, 362-378]. В этих работах рассмотрены примеры применения РФА для различного рода криминалистических исследований: отравления, фальсификации лекарств и торговых марок пищевых продуктов, зубных имплантов, в случаях идентификации останков.

Сложность интерпретации рентгеноспектральных данных в судебном контексте обсуждена J. Kawai на примере дела о смертельном случае в Японии. Что произошло? Четыре человека получили смертельную дозу и погибли, а 63 других заболели после того, как отравленная As приправа карри была подана во время летнего фестиваля в Вакаяма-Сити, Япония, 25 июля 1998 г. [365-367]. Страховой агент была

арестована по обвинению в убийстве и покушении на убийство, и, после долгих исследований от районного до Верховного суда, женщина была приговорена к смерти без признания вины, на основе ключевых доказательств, полученных рентгеноспектральным методом. Мышь использовали в пестицидах против термитов, а уничтожение термитов было обычным делом в этом районе. Обнаружение As стало ключевым моментом для лечения жертв, но информация была получена слишком поздно.

ВЗАИМНЫЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РФА И ПРОЦЕДУРА ИХ ОЦЕНКИ

В заключительном разделе считаю необходимым рассмотреть проблему взаимных влияний элементов на примере некоторых материалов растительного происхождения. Современный уровень развития теории возбуждения рентгеновского флуоресцентного излучения позволяет точно рассчитать интенсивности флуоресценции для однородных образцов. В этом случае программное обеспечение позволяет учитывать различные матричные эффекты: вклад эффекта избирательного возбуждения атомов, вклад первичного и флуоресцентного излучения, рассеянного на атомах образца, вклад усиления интенсивности Оже- и фотоэлектронами образца, каскадные переходы и др. В 70-х годах XX века иркутскими рентгенофизиками был оценен вклад вторичных электронов, усиление интенсивности за счёт рассеянного и флуоресцентного излучения, влияние расхождения первичного пучка на интенсивности рентгеновской флуоресценции (Г.В. Павлинский, В.П. Афонин, Б.И. Китов, А.Г. Ревенко, Ю.И. Величко, В.Я. Борходоев и др.) [379-399]. Оценивалось влияние неточностей фундаментальных параметров, неточностей в описании распределения энергии первичного излучения и т. д. Основные результаты, полученные российскими

коллегами, достаточно полно отражены в обзоре по истории Иркутской школы рентгеноспектрального анализа [397] и монографиях [24, 398, 399].

Здесь перечислены некоторые российские исследователи. В то же время нашими зарубежными коллегами также проведено большое количество исследований. Прежде всего, следует упомянуть Дж. Шермана, Х. Эбея, Т. Ширайва, Н. Фуджино, Л.С. Биркса, М. Мантлера, Дж. Крисса, Дж. Гилфрича, Б. Вребоса, К. Нильсона и др. Эти исследования успешно продолжают Б. Каннигессер, Б. Бекхофф, В. Мальцер, Р. Ситко и др.

Возможность применения теоретических интенсивностей была использована для подбора конкретных CRM, пригодных для градуировки и для выбора способов преобразования измеренных интенсивностей аналитических линий в концентрации определяемых элементов для разнообразных типов образцов.

Оценки взаимных влияний элементов на интенсивность аналитических линий для чая, кофе и некоторых растений часто использовались многими авторами при разработке методик РФА. В частности, подобные оценки были представлены в работе А.Г. Ревенко и Д.С. Шарыкиной [334]. В табл. 7 приведены полученные в этой работе оценки изменения относительных удельных интенсивностей (I^{rel}), дополненные автором данного обзора для аналитических линий некоторых элементов. Приведены также изменения интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения $RhK\alpha$ линии анода рентгеновской трубки. Минимальное и максимальное значения I^{rel} выделены жирным шрифтом. Расчёты интенсивностей проводились по программе, разработанной А.Л. Финкельштейном и В.П. Афониним (1986 г.). Алгоритм программы включает в себя вклад вторичных и третичных эффектов возбуждения, а также вклад излучения, рассеянного образцом. Для расчета относительной интенсивности всех аналитических линий в качестве образца сравнения выбрали CRM габбро SGD-2 (К. Govindaraju 1994 г.), разбавленный в соотношении 19:1 лёгким наполнителем. Рассчитанные интенсивности были нормализованы к отношению концентраций $C^{обр}/C^{ref}$, где: $C^{обр}$ и C^{ref} – концентрации элемента в CRM или в образцах растений и в образце сравнения соответственно. Для всех аналитических линий значение I^{rel} для этого образца сравнения равно 1.000.

В список CRM входят: GBW 08505 – чайные листья, SRM1573a – листья томата, SRM1515 – яблочные листья, SBMT 02 – травяной микс, LB1 CRM 8923-2007 – березовые листья и Tr1 CRM 8922-2007 – луговой травяной микс. Список образцов растений включает молотый кофе, растворимый кофе, два образца чайных листьев, корицу, куркуму, черный перец, перцовую паприку, овсянку, фасоль, рисовую, пшеничную, ржаную и льняную муку. Диапазоны содержания некоторых элемен-

тов в CRM и растительных пробах составляют, в % мас.: Na (0.0024-1.96); Mg (0.095-1.2); Al (0.002-1.0); Si (0.009-1.1); P (0.083-0.6); S (0.097-0.96); Cl (0.023-1.92); K (0.37-4.44); Ca (0.054-5.05); Mn (0.0007-0.12); Fe (0.0056-0.26); Sr (0.0002-0.0345). Содержание элементов в реальных растениях составляет, % мас.: Na (0.003-0.31); Mg (0.08-1.63); Al (0.004-2.37); Si (0.009-15.44); P (0.087-0.45); S (0.06-0.96); Cl (0.01-1.20); K (0.71-5.37); Ca (0.31-21.40); Mn (0.0020-1.2); Fe (0.0083-1.40); Sr (0.0025-0.091). Для большинства элементов диапазоны концентраций являются более широкими для реальных растений по сравнению с CRM.

Наши оценки показали, что для аналитических линий от $NaK\alpha$ до $ClK\alpha$ значения I^{rel} были близки к значениям I^{rel} для $SiK\alpha$. Слабая зависимость I^{rel} от химического состава образцов, используемых в данном случае (от 0.996 до 1.041, см. табл. 7), подтверждает возможность использования способа внешнего стандарта для расчета концентраций. Для $K\alpha$ -линий в диапазоне длин волн от $NiK\alpha$ до $SrK\alpha$ I^{rel} оказались близки к значениям I^{rel} для когерентно рассеянного излучения линии $RhK\alpha$. Из полученных данных следует, что при одинаковом содержании определяемых элементов относительные интенсивности аналитических линий от $FeK\alpha$ до $SrK\alpha$ могут отличаться в 2.2-2.5 раза (для $KK\alpha$ в 1.34, для $CaK\alpha$ в 1.86 и для $TiK\alpha$ в 1.97 раза). Очевидно, что для элементов с Z от $^{20}_{Ca}$ до $^{38}_{Sr}$ близость значений I^{rel} к аналогичным значениям для когерентно рассеянного излучения линии $RhK\alpha$ позволяет значительно повысить точность анализа при использовании способа стандарта-фона. Следует отметить, что в публикациях последних лет в некоторых примерах использовался способ фундаментальных параметров. Этот способ входит в арсенал программного обеспечения большинства современных рентгеновских спектрометров, как больших лабораторных спектрометров, так и портативных. При его применении важно обеспечить однородность материала анализируемых образцов. На практике эту проблему относительно легко решить для образцов кофе и сложнее для листьев чая.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время рентгенофлуоресцентный анализ широко используется для определения содержаний элементов в различных материалах при биологических исследованиях. В обзоре рассмотрены достижения, связанные с особенностями метода РФА. Рентгенофлуоресцентный анализ в большинстве случаев является неdestructивным методом, который доказал свой потенциал для измерения концентраций элементов с высоким атомным номером Z в органах и тканях в естественных условиях (*in vivo*). Основные области применения: определение содержаний основных и токсичных элементов в растениях, образцах костей, зубов, волос, ногтей и тканей жизненно

Таблица 7

Относительные удельные интенсивности I^{rel} для аналитических линий некоторых элементов, а также интенсивности когерентно (coh) и некогерентно (nc) рассеянного излучения линии RhK α для группы образцов растительных материалов и продуктов.

Table 7

Relative specific intensities I^{rel} for analytical lines of some elements, as well as intensities of coherent (coh) and incoherent (nc) scattered radiation of the RhK α line for the group of samples of plant materials and products

Образец	SiK α	KK α	CaK α	TiK α	FeK α	NiK α	SrK α	RhK α^{coh}	RhK α^{nc}
Кофе молотый	1.015	0.955	0.740	0.649	0.687	0.720	0.705	0.734	0.812
Растворимый кофе	1.010	0.865	0.733	0.561	0.542	0.566	0.545	0.579	0.703
Чай 1	1.034	0.985	0.908	0.880	0.885	0.930	0.932	0.942	0.964
Чай 2	0.996	0.964	0.829	0.818	0.784	0.759	0.736	0.761	0.822
GBW 08505	1.041	1.106	0.971	0.973	0.995	1.075	1.088	1.088	1.054
Корица	1.008	1.005	0.911	0.750	0.726	0.725	0.701	0.730	0.796
Куркума	1.016	0.919	0.775	0.744	0.735	0.774	0.764	0.789	0.855
Перец чёрный	1.013	0.894	0.724	0.639	0.621	0.644	0.624	0.656	0.755
Перец паприка	1.015	0.769	0.561	0.519	0.500	0.519	0.498	0.531	0.675
Рисовая мука	1.018	1.036	1.041	0.970	1.114	1.192	1.231	1.200	1.147
Пшеничная мука	1.018	1.009	0.999	1.023	1.050	1.116	1.142	1.125	1.094
Ржаная мука	1.018	0.995	0.943	0.970	0.964	1.164	1.037	1.035	1.030
Льняная мука	1.006	0.851	0.748	0.701	0.691	0.721	0.708	0.737	0.823
Овсяная мука	1.017	0.975	0.925	0.928	0.942	0.999	1.011	1.012	1.016
Фасоль	1.015	0.916	0.763	0.731	0.724	0.761	0.749	0.776	0.847
SRM1573a	0.992	1.032	0.780	0.576	0.570	0.624	0.666	0.617	0.730
SRM1515	1.037	1.118	0.917	0.886	0.913	1.016	1.123	0.985	0.983
SBMT 02	1.034	1.012	0.847	0.819	0.841	0.934	1.030	0.913	0.942
LB1	1.011	1.028	0.984	0.923	0.929	0.972	0.979	0.984	0.989
Tr1	1.015	1.021	0.949	0.938	0.953	1.004	1.019	1.019	1.016

важных органов, крови, сыворотки и др. Как правило, эти исследования являются частью прикладных программ, включающих экологические и метаболические исследования населения, в т. ч. влияние профессиональных факторов. Применительно к биологическим материалам обсуждены преимущества РФА. Так, ключевые преимущества РФА с ПВО [19, 103, 328, 331, 351]: одновременный многоэлементный анализ следов, включая галогены (например, Cl и Br); анализ малых количеств материала в диапазоне нг или мкг; простая количественная оценка концентраций с использованием внутреннего стандарта; подходит для различных типов образцов; теоретически не проявляются эффекты матрицы или памяти; низкие эксплуатационные расходы; малое время для выполнения пробоподготовки и измерения, приемлемые метрологические параметры (правильность, воспроизводимость и пределы обнаружения). Так, пределы обнаружения некоторых элементов составляют порядка частей на миллиард, в зависимости от образца и матрицы.

В последние годы сконструирован ряд новых моделей спектрометров РФА, в которых используются поликапиллярные линзы и полулинзы в качестве коллимирующих систем. Это очень важно в случае применения *in vivo* рентгенофлуоресцентного определения некоторых элементов в костях и тканях. Динамичное развитие характерно для детекторов с термоэлектрическим охлаждением.

В обзоре представлены примеры участия учёных рентгенофизиков из России в решении рассматриваемых задач.

БЛАГОДАРНОСТИ

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках научного проекта № 19-13-50229.

ACKNOWLEDGEMENT

This review was supported by Russian Foundation for Fundamental Research grant according to the research project № 19-13-50229.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ биологических материалов // Вестн. института биологии Коми НЦ УрО РАН. 2000. Т. 28, № 2. С. 14-16.
2. Börjesson J., Isaksson M., Mattsson S. X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review // Acta Diabetol. 2003. V. 40. P. S39-S44.
3. Chettle D. X-ray spectroscopy in medicine // X-Ray Spectrom. 2008. V. 37, № 1. P. 1-2.
4. Börjesson J., Mattsson S. In vivo x-ray fluorescence measurements of lead, cadmium and mercury in occupational and environmental studies: a review of work conducted in Sweden 1970-2005 // X-Ray Spectrom. 2008. V. 37, № 1. P. 58-68.

5. Brito J.A.A., Fleming D.E.B., Chettle D.R. A review of EDXRS in the study of human lead metabolism // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 84–88.
6. Ревенко А.Г. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1991–2010 годах // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66, № 11. С. 1174–1187.
7. Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of biological samples // *Proc. 5th Int. Conf. on Contemporary Physics, ICCP-V Analysis*, Ulaanbaatar: University Press. 2013. P. 175–197.
8. 2019 atomic spectrometry update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications / C. Vanhoof [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. V. 34, № 9. P. 1750–1767.
9. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. V. 35, № 3. P. 426–454.
10. Kumakhov M.A. Capillary optics and their use in x-ray analysis // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29, № 5. P. 343–348.
11. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Ed. by B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. 863 p.
12. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2007. V. 62, № 7. P. 567–576.
13. Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis / K. Janssens [et al.] // *Trend In Anal. Chem.* 2010. V. 29, № 6. P. 464–478.
14. Confocal micro-X-ray fluorescence as a new tool for the non-destructive study of the elemental distribution in pharmaceutical tablets / V. Mazel [et al.] // *Talanta.* 2011. V. 85. P. 556–561.
15. Haschke M. Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and applications. Springer. Cham-Heidelberg-N. Y. Dordrecht-London. 2013. 356 p.
16. The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries (February 2009) / T. Pantazis [et al.] // *X-Ray Spectrom.* V. 39, № 2. P. 90–97.
17. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis—A review // *X-ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 5. P. 289–300.
18. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis / F. Meirer [et al.] // *Trends in Anal. Chem.* 2010. V. 29, № 6. P. 479–496.
19. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // *Аналитика и контроль.* 2010. Т. 14, № 2. С. 42–64.
20. Klockenkemper R., von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods, Second Edition. John Wiley & Sons Inc. New Jersey. 2015. 519 p.
21. Kawai J. Total Reflection X-Ray Fluorescence. Compendium of Surface and Interface Analysis: The Surface Science Society of Japan eds. Springer. 2018. P. 763–768.
22. Schmeling M. Total reflection X-ray fluorescence // *Physical Sciences Reviews.* 2019. 20170161. P. 1–23.
23. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation / J. Heckel [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 1991. V. 20, № 6. P. 287–292.
24. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.
25. Рентгенофлуоресцентное определение Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce в горных породах на энергодисперсионном спектрометре с поляризатором / А.Г. Ревенко и др.] // *Аналитика и контроль.* 2002. Т. 6, № 4. С. 400–407.
26. Zhan X. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 3. P. 207–212.
27. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies / E. Margui [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35, № 3. P. 169–177.
28. Zhalsaraev B.Zh. Development of polarized-beam and direct-excitation X-ray spectrometers // *Proc. Conf. on X-Ray Analysis.* Ulaanbaatar: University Press, 2012. P. 111–123.
29. Bosco G.L. James L. Waters Symposium 2012. Report Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers // *Trends in Anal. Chem.* 2013. V. 45. P. 121–134.
30. Ridolfi S. Portable Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. 2017. P. 1–22.
31. EDXRF for elemental determination of nanoparticle-related agricultural samples / E. de Almeida [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2019. V. 48, № 2. P. 151–161.
32. Use of Field-Portable XRF Analyzers for Rapid Screening of Toxic Elements in FDA-Regulated Products / P.T. Palmer [et al.] // *J. Agric. Food. Chem.* 2009. V. 57. P. 2605–2613.
33. Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence / V.G. Mihucz [et al.] // *Food Chem.* 2010. V. 121. P. 290–297.
34. Synchrotron radiation X-ray microfluorescence techniques and biological applications / R.T. Lopes [et al.] // *PRAMANA (J. of Phys. Indian Acad. of Sci.)*. 2011. V. 76, № 2. P. 271–279.
35. Rak M., Salome M., Kaminskyj S.G.W., Gough K.M. X-ray microfluorescence (μ XRF) imaging of *Aspergillus nidulans* cell wall mutants reveals biochemical changes due to gene deletions // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. P. 2809–2816.
36. The use of bio-metal concentrations correlated with clinical prognostic factors to assess human breast tissues / A. Al-Ebraheem [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42, № 4. P. 330–336.
37. Synchrotron radiation induced TXRF / C. Strelly [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2008. V. 23. P. 792–798.
38. Ревенко А.Г., Суворова Д.С., Худоногова Е.В. Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22, № 2. С. 117–127.
39. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: I. Calcium and Potassium / S. Natelson [et al.] // *Clin. Chem.* 1959. V. 5, № 6. P. 519–531.
40. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: II. Chlorine and Sulfur; Automatic Analysis of Ultramicro Samples // *Clin. Chem.* 1960. V. 6, № 4. P. 299–313.
41. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: III. Sulfur Distribution in the Electrophoretic Protein Fractions of Human Serum; Abnormalities Observed in Certain Disease States // *Clin. Chem.* 1960. V. 6, № 4. P. 314–326.
42. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: IV. Phosphorus; Total Blood Iron as a Measure of Hemoglobin Content // *Clin. Chem.* 1961. V. 7, № 2. P. 115–129.
43. Gofman W. Chemical Elements of the Blood of Man in Health: X-Ray Spectrochemical Studies // *Adv. in Biol. and Med. Phys.* 1962. V. 8. P. 1–39.
44. Natelson S., Sheid B., Leighton D.R. X-Ray Spectrometry in the Clinical Laboratory: VII. Bromide Normally Present in Human Serum // *Clin. Chem.* 1962. V. 8, № 6. P. 630–638.

45. Microestimation of sodium, magnesium, and barium with the X-ray spectrometer / S. Natelson [et al.] // *Microchem. J.* 1964. V. 8. P. 295-303.
46. Kneip T.J., Laurer G.R. Isotope Excited X-Ray Fluorescence // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, № 14. P. 57A, 58A, 60A, 63A, 64A, 66A, 68A.
47. Analysis of Iron in Blood by Radioisotope X-Ray Fluorescence / R. Cesario [et al.] // *Isotopenpraxis.* 1975. V. 11, № 1. P. 16-19.
48. Quantitative analysis of trace elements in human blood and plasma by energy dispersive X-ray fluorescence / I.G. Stump [et al.] // *Clin. Biochem.* 1977. V. 10. P. 127-132.
49. Duvaldestin P. Serum bromide concentrations in anesthesiologists // *Anesthesiology.* 1977. V. 46, № 5. P. 375-376.
50. Paradellis T. Determination of Trace Elements in Whole Blood by Photon-Induced X-Ray Fluorescence // *Eur. J. Nucl. Med.* 1977. V. 2. P. 277-279.
51. Versieck J., Cornelis R. Normal levels of serum of trace elements in human blood plasma // *Anal. Chim. Acta.* 1980. V. 116. P. 217-254.
52. Evaluation of multi-element analysis of blood serum by energy-dispersive x-ray spectrometry / H. Robberecht [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 1982. V. 136. P. 285-291.
53. Robberecht H., van Grieken R. Determination of trace selenium in biological material by preconcentration and x-ray emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1983. V. 147. P. 113-121.
54. Cesareo R., Viezzoli G. Trace element analysis in biological samples by using XRF spectrometry with secondary radiation // *Phys. Med. Biol.* 1983. V. 28, № 11. P. 1209-1218.
55. Havranek E., Bumbalova A., Harangozo M. Contribution to the radionuclide X-ray fluorescence analysis of human blood and plasma // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters.* 1986. V. 104, № 4. P. 223-230.
56. Quantitative estimates of potassium in whole blood samples from diabetic / N.V. Rao [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 1988. V. 17, № 1. P. 33-35.
57. Yap C.T. X-ray total reflection fluorescence analysis of iron, copper, zinc and bromine in human serum // *Appl. Spectrosc.* 1988. V. 42, № 7. P. 1250-1253.
58. Prange A., Boddeker H., Michaelis W. Multi-element determination of trace elements in whole blood and blood serum by TXRF // *Fresenius Z. Anal. Chem.* 1989. Bd. 335. P. 914-918.
59. Ayala R.E., Alvarez E.M., Wobrauschek P. Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* 1991. V. 46, № 10. P. 1429-1432.
60. Dogan P., Dogan M., Klockenkamper R. Determination of Trace Elements in Blood Serum of Patients with Behcet Disease by Total Reflection X-ray Fluorescence // *Clin. Chem.* 1993. V. 39. P. 1037-1041.
61. Intercomparison between energy-dispersive x-ray fluorescence and stripping potentiometry for the determination of copper levels in human serum / A. Viksna [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 1995. V. 24, № 2. P. 76-80.
62. Savage I., Haswell S.J. The development of analytical methodology for simultaneous trace elemental analysis of blood plasma samples using total reflection X-ray fluorescence spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 1119-1122.
63. Marcó L.M., Greaves E.D., Alvarado J. Analysis of human blood serum and human brain samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying Compton peak standardization // *Spectrochim. Acta, Part B.* 1999. V. 54, № 10. P. 1469-1480.
64. Методические особенности определения основных и микро-элементов в сыворотке и клетках периферической крови рентгенофлуоресцентным методом / Т.А. Куприянова [и др.] // *Клиническая лабораторная диагностика.* 1999. № 8. С. 11-15.
65. The use of total-reflection X-ray fluorescence to track the metabolism and excretion of selenium in humans / G. Bellisola [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 1999. V. 54, № 10. P. 1481-1485.
66. Определение многоэлементного состава крови и волос тундровых ненцев методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ) / Т.И. Савченко [и др.] // *Сиб. экологич. журнал.* 2000. Т. 7, № 1. С. 85-91.
67. Determination of platinum levels in serum and urine samples from pediatric cancer patients by TXRF / E.D. Greaves [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29, № 5. P. 349-353.
68. SRXRF determination of the multielement composition of the hair and blood of the children of tundra Nenets population / O.V. Chankina [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. Sect.* 2001. V. 470 A. P. 448-451.
69. Assessment of serum selenium levels in 2-month-old sucking calves using TXRF technique / C. Buoso [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2181-2186.
70. Determination of Zn/Cu ratio and oligoelements in serum samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry for cancer diagnosis / L.M. Marco Parra [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2195-2201.
71. Zarkadas C., Karydas A.G., Paradellis T. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis in the case of human blood serum samples // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2219-2228.
72. Ates A., Ertugrul M. Determination of trace elements of emboli (clot) in the cardiovascular systems of patients by energy dispersive X-ray fluorescence analysis // *Instrum. Sci. & Technol.* 2002. V. 30, No. 4. P. 449-454.
73. Analysis of whole blood and placenta—a case study of mothers and their babies / A. Viksna [et al.] // *J. Trace Microprobe Technol.* 2002. V. 20, № 4. P. 553-564.
74. Hernandez-Caraballo E.A., Marco-Parra L.M. Direct analysis of blood serum by total reflection X-ray fluorescence spectrometry and application of an artificial neural network approach for cancer diagnosis // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2003. V. 58. P. 2205-2213.
75. Determination of some heavy metals (Fe, Cu, Zn and Pb) in blood by total reflection X-ray fluorescence / M. Bou-nakhla [et al.] // *J. Phys. IV France.* 2003. V. 107. P. 203-206.
76. Determination of lead in blood by TXRF and its correlation to environmental lead / T. Martinez [et al.] // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2004. 213B. P. 584-589.
77. Determination of trace elements in blood samples by TXRF analysis / T. Martinez [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004. V. 259, № 3. P. 511-514.
78. Moriya F., Furumiya J., Hashimoto Y. A case of fatal arsenic poisoning // *Forensic Toxicol.* 2006. V. 24. P. 88-91.
79. Mineral elements and essential trace elements in blood of seals of the North Sea measured by total-reflection X-ray fluorescence analysis / S. Griesel // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006. V. 61. P. 1158-1165.
80. Rapid determination of platinum plasma concentrations of chemotherapy patients using total reflection X-ray fluorescence / E.D. Greaves [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006. V. 61. P. 1194-1200.
81. Khuder M.A., Bakir M.A., Sawan M.Kh. XRF and TXRF techniques for multielement determination of trace elements

- in whole blood and human hair samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 273. P. 435–442.
82. SRXFA in the studies of the correlation between the element composition of human blood and environment objects / K.P. Koutzenogii [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2009. V. 603A, № 1-2. P. 134–136.
 83. Changes of iron concentrations in skin and plasma of patients with hemochromatosis along therapy / T. Pinheiro [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 81. P. 161–164.
 84. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications / N. Szoboszlai [et al.] // *Anal. Chim. Acta.* 2009. V. 633, № 1, 2. P. 1–18.
 85. Stosnach H., Mages M. Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2009. V. 64. P. 354–356.
 86. Concentrations of Selected Essential and Non-essential Elements in Blood of Harbor Seal (*Phoca vitulina*) Pups of the German North Sea // A. Kakuschke [et al.] // *Biol. Tr. Elem. Res.* 2009. V. 127. P. 28–36.
 87. Bromide detection in blood using energy dispersive X-ray fluorescence; a chemical marker supportive of drowning in seawater / M. Takahashi [et al.] // *Legal Medicine.* 2010. V. 12. P. 132–136.
 88. Comparative study of inorganic elements determination in whole blood from Crioula breed horse by EDXRF and NAA analytical techniques / T.S. Baptista et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2012. V. 291. P. 399–403.
 89. Рентгеноспектральный анализ крови без отделения органической составляющей / О.И. Лямина [и др.] // *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17, № 2. С. 148–152.
 90. Determination of low Z in human serum of patients with Idiopathic Thrombocytopenic Purpura by total reflection X-ray fluorescence / C. Canellas [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42, № 4. P. 312–315.
 91. Determination of reference interval values for inorganic elements in whole blood samples of humans and laboratory animals by X-ray fluorescence spectrometry / M.M. Redígolo [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. V. 297. P. 463–467.
 92. Medhat M.E., Shan W., Kurudirek M. Modern utilization of an accurate method for detecting essential elements in whole blood using low energy photons // *X-Ray Spectrom.* 2015. V. 44, № 6. P. 418–425.
 93. Determination of inorganic elements in blood of mice immunized with Bothrops Snake venom using XRF and NAA / L.F.F. Lopes da Silva [et al.] // *J. of Physics: Conf. Ser.* 2015. V. 630. P. 012005
 94. Comparative study of inorganic elements determined in whole blood from Dmdmdx/J mice strain by EDXRF and NAA analytical techniques / M.M. Redígolo [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. V. 110, 189–192.
 95. Determination of element levels in human serum: Total reflection X-ray fluorescence applications / U. Majewska [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2016. V. 122. P. 56–61.
 96. Multielement analysis in serum of healthy population of the metropolitan region of Rio de Janeiro in Brazil by SRTXRF / C.G.L. Canellas [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2016. V. 45, № 1. P. 14–18.
 97. Determination of iron content in whole blood in different mouse strains using a portable XRF spectrometer / C.B. Zamboni [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309, № 1. P. 333–336.
 98. Determination of Fe in blood using portable X-ray fluorescence spectrometry: an alternative for sports medicine / C.B. Zamboni [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 307. P. 1641–1643.
 99. Inorganic elements in blood of mice immunized with snake venom using NAA and XRF techniques / S. Metairon [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2016. V. 309. P. 59–64.
 100. Iron determination in whole blood samples of dystrophic mouse strains using X-Ray fluorescence spectrometry / S. Metairon [et al.] // *Musculoskelet. Disord. Treat.* 2017. V. 3, № 1. P. 1–5.
 101. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of dried blood spots / E. Marguí [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2018. V. 139. P. 13–19.
 102. Evaluation of ions and metals in the blood of GRMD dogs submitted to hASCs therapy by NAA and XRF techniques / S. Metairon [et al.] // *Appl. Radiat. and Isot.* 2019. V. 143. P. 107–112.
 103. Critical evaluation of the use of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of whole blood samples: application to patients with thyroid gland diseases / E. Margui [et al.] // *Anal. and Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. P. 1659–1670.
 104. Kubala-Kukus A., Pajek M. Total Reflection X-ray fluorescence studies of trace elements in biomedical samples // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2004. V. 59, № 8. P. 1283–1289.
 105. Comparison between proton-induced x-ray emission (PIXE) and total reflection x-ray fluorescence (TXRF) spectrometry for the elemental analysis of human amniotic fluid/SICI / J.A. Liendo [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 1. P. 3–8.
 106. Carvalho M.L., Custodio P.J., Reus U., Prange A. Elemental analysis of human amniotic fluid and placenta by total-reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence: child weight and maternal age dependence // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2001. V. 56, № 11. P. 2175–2180.
 107. Total reflection X-ray fluorescence analysis of oral fluids of women affected by osteoporosis and osteopenia / H.J. Sanchez [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2008. V. 63, № 12. P. 1485–1488.
 108. Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries / K. Watanabe [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2009. V. 23. P. 93–99.
 109. Influence of smoking on the elemental composition of oral fluids: a TXRF approach / J.A. Abraham [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2010. V. 39, № 6. P. 372–375.
 110. TXRF analysis of metals in oral fluids of patients with dental implants / J.A. Abraham [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2014. V. 43, № 4. P. 193–197.
 111. Analysis of saliva and gingival crevice fluid by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) / D.A.M. Cleto [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2016. V. 45, № 4. P. 220–224.
 112. Salivary levels of nickel, chromium, iron, and copper in patients treated with metal or esthetic fixed orthodontic appliances: A retrospective cohort study / R.B. Lages [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2017. V. 40. P. 67–71.
 113. Кудрявцева Т.В., Чеминава Н.Р. Влияние минерального состава ротовой жидкости на стоматологическое и соматическое здоровье // *Пародонтология.* 2016. Т. 21, № 4. С. 17–23.
 114. Analysis of some chosen elements of cerebrospinal fluid and serum in amyotrophic lateral sclerosis patients by total reflection X-ray fluorescence / B. Ostachowicz [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2006. V. 61. P. 1210–1213.
 115. Hong N.T., Ha H.V. Application of EDXRF to the determination of lead and other trace elements in the body fluids of industrial workers in Vietnam // *X-Ray Spectrom.* 1996. V. 25, № 1. P. 3–14.

116. Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence / J. Messerschmidt [et al.] // *Analyst*. 2000. V. 125. P. 397–399.
117. Zarkadas Ch., Karydas A.G., Paradellis T. Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence // *Spectrochim. Acta*. 2001, Part B. V. 56. P. 2505–2511.
118. Abboud I.A. Concentration effect of trace metals in Jordanian patients of urinary calculi // *Environ Geochem Health*. 2008. V. 30. P. 11–20.
119. Lead concentration in feces and urine of exposed rats by x-ray fluorescence and electrothermal atomic absorption spectrometry / D. Guimarães [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2012. V. 41, № 2. P. 80–86.
120. Kayalar H., Durmuşkahya C., Hortoğlu Z.S. Elemental Analysis of *Galium incanum* SM subsp *Centrale* Ehrend by X-ray Fluorescence Spectroscopy // *Tropical J. of Pharm. Res.* 2013. V. 12, № 6. P. 1039–1043.
121. Elemental changes in hemolymph and urine of *Rhodnius prolixus* induced by in-vivo exposure to mercury: A study using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence / A. Mantuano [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2012. V. 71–72. P. 127–130.
122. Рентгенофлуоресцентный анализ следов йода в моче / И.Ф. Михайлов // *Ukr. J. of Radiol.* 2015. V. XXIII, № 3. P. 38–41.
123. Level of minerals and trace elements in the urine of the participants of mountain ultra-marathon race / J. Jablan [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2017. V. 41, № 1. P. 54–59.
124. Health Risk Assessment and Urinary Excretion of Children Exposed to Arsenic through Drinking Water and Soils in Sonora, Mexico / L. García-Rico [et al.] // *Biological Trace Element Research*. 2019. V. 87, № 1. P. 9–21.
125. Fluorescent thyroid scanning: A new method of imaging the thyroid / P.B. Hoffer [et al.] // *Radiology*. 1968. V. 90. P. 342–344.
126. Noninvasive estimation of kidney function by X-ray fluorescence analysis: elimination rate and clearance of contrast media injected for urography in man / T. Gronberg [et al.] // *Invest. Radiol.* 1983. V. 18. P. 445–452.
127. Christoffersson J.-O., Mattsson S. Polarised X-rays in XRF-analysis for improved in vivo detectability of cadmium in man // *Phys. Med. Biol.* 1983. V. 28. P. 1135–1144.
128. Chettle D.R., Scott M.C., Somerville L.J. Lead in bone: sampling and quantitation using K X-rays excited by ^{109}Cd // *Environ. Health Perspect.* 1991. V. 91. P. 49–55.
129. X-ray fluorescence analysis of lead in human skeleton 'in vivo' / L. Ahlgren [et al.] // *Scand. J. Work Environ. Health*. 1976. V. 2. P. 82–86.
130. Feasibility of noninvasive analysis of lead in the human tibia by soft x-ray fluorescence / L. Wielopolski [et al.] // *Med. Phys.* 1983. V. 10. P. 248–251.
131. Somerville L.J., Chettle D.R., Scott M.C. In vivo measurement of lead in bone using X-ray fluorescence // *Phys. Med. Biol.* 1985. V. 30. P. 929–943.
132. Jonson R., Mattsson S., Unsgaard B. A method for in vivo analysis of platinum after chemotherapy with cisplatin // *Phys. Med. Biol.*, 1988, V. 33, № 7, P. 847–857.
133. Scott J., Lillicrap S. ^{133}Xe for the x-ray fluorescence assessment of gold in vivo // *Phys. Med. Biol.* 1988. V. 33, № 7. P. 859–864.
134. In vivo XRF analysis of mercury: the relation between concentrations in the kidney and the urine / J. Börjesson [et al.] // *Phys. Med. Biol.* 1995. V. 40. P. 413–426.
135. The feasibility of measuring bone uranium concentrations in vivo using source excited K x-ray fluorescence / J.M. O'Meara [et al.] // *Phys. Med. Biol.* 1997. V. 42. P. 1109–1120.
136. Quantification of bone strontium levels in humans by in vivo x-ray fluorescence / A. Pejovic-Milic [et al.] // *Med. Phys.* 2004. V. 31. P. 528–538.
137. Estevam M., Appoloni C.R. Use of portable x-ray fluorescence (PXRF) in vivo as an alternative technique for the assessment of iron levels in patients with thalassemia and hemochromatosis // *Health physics*. 2013. V. 104, № 2. P. 132–138.
138. A phantom-based feasibility study for detection of gadolinium in bone in-vivo using x-ray fluorescence / M. Lord [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2016. V. 112. P. 103–109.
139. Ahlgren L., Mattsson S. An X-ray fluorescence technique for in vivo determination of lead concentration in a bone matrix // *Phys. Med. Biol.* 1979. V. 24. P. 136–145.
140. Todd A.C., Chettle D.R. In vivo X-ray fluorescence of lead in bone: review and current issues // *Environmental Health Perspectives*. 1994. V. 102, № 2. P. 172–177.
141. Börjesson J., Mattsson S. Toxicology In vivo X-Ray Fluorescence the Assessment of Heavy Metal Concentrations in Man // *Appl. Radiat. Isot.* 1995. V. 46, № 6/7. P. 571–576.
142. Bradley D.A., Farquharson M.J. XRF and the in vivo evaluation of toxicological metals // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 4. P. 270–274.
143. Bradley D.A., Kissel L., Pratt R.H. Elastic photon scattering and normalization of In Vivo XRF Analyses of Lead in Bone // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 5. P. 339–341.
144. Factors affecting in vivo measurement precision and accuracy of ^{109}Cd K X-ray fluorescence measurements / F.E. McNeill [et al.] // *Phys. Med. Biol.* 1999. V. 44. P. 2263–2274.
145. Zaichick V., Ovcharenko N., Zaichick S. In vivo energy dispersive X-ray fluorescence for measuring the content of essential and toxic trace elements in teeth // *Appl. Radiat. Isot.* 1999. V. 50. P. 283–293.
146. Kondrashov V.S., Rothenberg S.J. How to calculate lead concentration and concentration uncertainty in XRF in vivo bone lead analysis // *Appl. Radiat. Isot.* 2001. V. 55. P. 799–803.
147. Lee S.H., Gardner R.P., Todd A.C. Preliminary studies on combining the K and L XRF methods for in vivo bone lead measurement // *Appl. Radiat. Isot.* 2001. V. 54, № 6. P. 893–904.
148. A study of MDL improvement for the in vivo measurement of lead in bone / H. Nie [et al.] // *Nucl. Instrum. Methods*. 2004. V. 213B. P. 579–583.
149. Chettle D.R. Three decades of in vivo x-ray fluorescence of lead in bone // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 5. P. 446–450.
150. In vivo K-shell X-ray fluorescence bone lead measurements in young adults / N. Ahmed [et al.] // *J. Environ. Monit.* 2005. V. 7. P. 457–462.
151. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Evaluation of geometries appropriate for ^{125}I in vivo bone strontium X-ray fluorescence measurement // *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* 2006. V. 269, № 3. P. 625–629.
152. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Spectrometry methods for in vivo bone strontium measurements // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 42–50.
153. Nie H., Hu H., Chettle D.R. Application and methodology of in vivo K x-ray fluorescence of Pb in bone (impact of KXRF data in the epidemiology of lead toxicity, and consistency of the data generated by updated systems) // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 69–75.
154. Fleming D.E.B., Gherase M.R., Alexander K.M. A miniature X-ray tube approach to measuring lead in bone using L-XRF // *X-Ray Spectrom.* 2011. V. 40, № 5. P. 343–347.

155. Monitoring bone strontium levels of an osteoporotic subject due to self-administration of strontium citrate with a novel diagnostic tool, *in vivo* XRF: A case study / H. Moise [et al.] // *Bone*. 2012. V. 51, № 1. P. 93–97.
156. Accumulation of bone strontium measured by *in vivo* XRF in rats supplemented with strontium citrate and strontium ranelate / G.R. Wohl [et al.] // *Bone*. 2013. V. 52, № 1. P. 63–69.
157. Specht A.J., Weisskopf M., Nie L.H. Portable XRF technology to quantify Pb in bone *in vivo* // *J. Biomark*. 2014. 398032.
158. Confirming improved detection of gadolinium in bone using *in vivo* XRF / M.L. Lord [et al.] // *Appl Radiat. and Isot.* 2017. V. 120. P. 111–118.
159. Chettle D.R., McNeill F.E. Elemental analysis in living human subjects using biomedical devices // *Physiol. Meas.* 2019. V. 40. № 12. 12TR01.
160. Gadolinium detection via *in vivo* prompt gamma neutron activation analysis following Gd-based contrast agent injection: a pilot study in 10 human participants / J.L. Gräfe [et al.] // *Physiol. Meas.* 2014. V. 35, № 9. P. 1861–1872.
161. Observed deposition of gadolinium in bone using a new non-invasive *in vivo* biomedical device: results of a small pilot feasibility study / M.L. Lord [et al.] // *Radiology*. 2018. V. 287, № 1. P. 96–103.
162. *In-vivo* quantification of bone-fluorine by neutron activation analysis: a pilot study of hand-bone-fluorine levels in a Canadian population / M. Chamberlain [et al.] // *Physiol. Meas.* 2012. V. 33, № 3. P. 375–384.
163. Рентгенофлуоресцентное определение химического состава головок бедренных костей и оссификатов / А.Г. Ревенко [и др.] // В кн.: Тез. докл. 3-ей Всерос. и VI-ой Сиб. конф. по PCA. Иркутск, 1998. С. 85.
164. Microprobe analysis of teeth by synchrotron radiation: environmental contamination / T. Pinheiro [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 1999. V. 158B. P. 393–398.
165. Human teeth elemental profiles measured by synchrotron X-ray fluorescence: dietary habits and environmental influence / M.L. Carvalho [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2001. V. 30, № 3. P. 190–193.
166. The use of SEM/EDS analysis to distinguish dental and osseous tissue from other materials / D.H. Ubelaker [et al.] // *J. Forensic Sci.* 2002. V. 47, № 5. P. 940–943.
167. Analysis of composites for restorative dentistry by PIXE, XRF and ERDA / E.A. Preoteasa [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2002. V. 189B. P. 426–430.
168. Hg, Bi, Cu and Zn distribution in human teeth treated by dental amalgam measured by synchrotron microprobe / M.L. Carvalho [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2002. 196B. P. 148–154.
169. Spectrochemical analysis of dental calculus by synchrotron radiation X-ray fluorescence / J. Abraham [et al.] // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 324–329.
170. Analysis of the distribution of chemical elements in Adelle penguin bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence / Z. Xie [et al.] // *Polar Biol.* 2003. V. 26. P. 171–177.
171. Effects of measurement distance and source activity on the precision of X-ray fluorescence measurements of lead in a bone phantom / D.E.B. Fleming [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2004. V. 217B. P. 471–477.
172. Ahmed N., Fleming D.E.B., O'Meara J.M. Monte Carlo investigations of distance-dependent effects on energy deposition in K-shell X-ray fluorescence bone lead measurement // *Phys. Med. Biol.* 2004. V. 49. P. N267–N276.
173. Elemental mapping of teeth using μ SRXRF / M.J. Anjos [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2004. V. 213B. P. 569–573.
174. Microscopic X-ray fluorescence analysis of human dental calculus using synchrotron radiation / C.A. Perez [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 392–397.
175. X-ray microprobe synchrotron radiation X-ray fluorescence application on human teeth of renal insufficiency patients / A.F. Marques [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2004. V. 59. P. 1675–1680.
176. Nanosecond Nd:YAG laser on dental enamel: compositional analysis by X-ray fluorescence / A. Antunes [et al.] // *Laser Phys. Lett.* 2005. V. 2, № 6. P. 318–323.
177. Distribution of Pb and Zn in slices of human bone by synchrotron μ -XRF / N. Zoeger [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 2. P. 140–143.
178. Development of a K-shell x-ray fluorescence measurement of cadmium in bone / S.E. Carew [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 6. P. 498–501.
179. Lead concentrations in cortical and trabecular bones in deceased smelter workers / L. Gerhardsson [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2005. V. 19. P. 209–215.
180. Родионова Л.В., Ревенко А.Г., Шендерова Е.А. Спектральный анализ головок бедренных костей и оссификатов, полученных при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава у больных деформирующим коксартрозом // *Паллиативная медицина и реабилитация*. 2005. № 2. С. 82а–82.
181. X-ray fluorescent analysis and atomic spectrometry for the bone's elemental composition determination / A.M. Gonchar [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2005. V. 543A. P. 271–273.
182. Effects of overlying soft tissue on X-ray fluorescence bone lead measurement uncertainty / N. Ahmed // *Radiat. Phys. and Chem.* 2006. V. 75. P. 1–6.
183. Strontium incorporates at sites critical for bone mineralization in rats with renal failure / L. Oste [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2007. V. 36, № 1. P. 42–49.
184. Ahmed N., Fleming D.E.B. Early experiences with the Mount Allison University four-detector X-ray fluorescence bone lead measurement system // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2007. V. 263B. P. 32–35.
185. Investigation of elemental distribution in human femoral head by PIXE and SRXRF microprobe / Y.X. Zhang [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2007. V. 260B, № 1. P. 178–183.
186. Evaluation of the diffusion of Mn, Fe, Ba and Pb in Middle Ages human teeth by synchrotron microprobe X-ray fluorescence / M.L. Carvalho [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2007. V. 62, № 6–7. P. 702–706.
187. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Coherent normalization of finger strontium XRF measurements: feasibility and limitations // *Phys. Med. Biol.* 2008. V. 53. P. N307–13.
188. Determination of the elemental distribution in human joint bones by SR micro XRF / N. Zoeger [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 3–11.
189. Carvalho M.L., Marques A.F. Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 32–36.
190. An interlaboratory comparison of bone lead measurements via K-shell x-ray fluorescence / P.J. Parsons [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 1. P. 76–83.
191. Characterization of osteoporotic bone structures by bidimensional images through x-ray microfluorescence with synchrotron radiation / I. Lima [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 3. P. 249–254.
192. Multielement μ -ED-XRF analysis of vertebrate fossil bones / M. Olivares [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 4. P. 293–297.

193. Migration of mercury from dental amalgam through human teeth / H.H. Harris [et al.] // *J. Synchrotron Radiat.* 2008. V. 15. P. 123–128.
194. A link between copper and dental caries in human teeth identified by X-ray fluorescence elemental mapping / H.H. Harris [et al.] // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2008. V. 13. P. 303–306.
195. XRF detection limits for dental tissues of human teeth / C. Oprea [et al.] // *Vacuum.* 2009. V. 83. P. S166–S168.
196. Multivariate comparison of elemental concentrations in human teeth / C. Oprea [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2009. V. 67, № 12. P. 2142–2145.
197. Strontium depth distribution in human bone measured by micro-PIXE / M. Zamburlini [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 4. P. 271–277.
198. Synchrotron-induced X-ray fluorescence from rat bone and lumbar vertebra of different age groups / D.V. Rao [et al.] // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2009. V. 267B, № 3. P. 502–505.
199. Rabionet M., Toque J.A., Ide-Ektessabi A. *In vitro* evaluation of osteoblast-like cells on hydroxyapatite-coated porous stainless steel implants by synchrotron radiation x-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 4. P. 278–282.
200. X-ray fluorescence with synchrotron radiation to element analysis of lead and calcium content of primary teeth / C. de S. Guerra [et al.] // *Appl. Rad. and Isot.* 2010. V. 68. P. 71–75.
201. Combination of ICP-OES, XRF and XRD techniques for analysis of several dental ceramics and their identification using chemometrics / S. Obeidat [et al.] // *J. Spectrosc.* 2011. V. 26. P. 141–149.
202. Thomas D.B., Chinsamy A. Chemometric analysis of EDXRF measurements from fossil bone // *X-Ray Spectrom.* 2011. V. 40, № 6. P. 441–445.
203. Bone-nanohydroxyapatite spheres interface evaluation by synchrotron radiation X-ray microfluorescence / F.M. Gasperini [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2012. V. 41, № 1. P. 6–11.
204. Bellis D.J., Todd A.C., Parsons P.J. An interlaboratory comparison of bone lead measurements via K-shell X-ray fluorescence spectrometry: validation against inductively coupled plasma mass: spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 2012. V. 27, № 4. P. 595–603.
205. Element localization in archaeological bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence: identification of biogenic uptake / T. Swanston [et al.] // *J. Archaeol. Sci.* 2012. V. 39, № 7. P. 2409–2413.
206. Spatial distribution of the trace elements zinc, strontium and lead in human bone tissue / B. Pemmer [et al.] // *Bone.* 2013. V. 57. P. 184–193.
207. Kierdorf U., Stoffels D., Kierdorf H. Element concentrations and element ratios in antler and pedicle bone of yearling red deer (*Cervus elaphus*) stags—a quantitative X-ray fluorescence study // *Biol. Tr. Elem. Res.* 2014. V. 162, № 1–3. P. 124–133.
208. Meizel-Lambert C.J., Schultz J.J., Sigman M.E. Chemical Differentiation of Osseous and Nonosseous Materials Using Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry and Multivariate Statistical Analysis // *J. Forensic Sci.* 2015. V. 60. P. 1–8.
209. Elemental analysis of Asian Elephant (*Elephas maximus*) teeth using X-ray fluorescence and a comparison to other species / K. Nganvongpanit [et al.] // *Biol. Tr. Elem. Res.* 2016. V. 170. P. 94–105.
210. Evaluation of a novel portable x-ray fluorescence screening tool for detection of arsenic exposure / D.J. McIver [et al.] // *Physiol. Meas.* 2015. V. 36. P. 2443–2459.
211. Study of the effects of unsupervised over-the counter whitening products on dental enamel using micro-Raman and micro-EDXRF spectroscopies / J. Castro [et al.] // *J. Raman Spectrosc.* 2016. V. 47. P. 444–448.
212. Assessment of bone calcium and phosphorus content using micro X-ray fluorescence spectrometry (μ -EDXRF): effects of long-term cadmium poisoning / T.W. Cheung [et al.] // *X-Ray Spectrom.* 2016. V. 45, № 6. P. 339–343.
213. Nganvongpanit K., Buddhachat K., Brown J.L. Comparison of Bone Tissue Elements Between Normal and Osteoarthritic Pelvic Bones in Dogs // *Biol. Tr. Elem. Res.* 2016. V. 171. P. 344–353.
214. Preliminary Study to Test the Feasibility of Sex Identification of Human (*Homo sapiens*) Bones Based on Differences in Elemental Profiles Determined by Handheld X-ray Fluorescence / K. Nganvongpanit [et al.] // *Biol. Tr. Elem. Res.* 2016. V. 173. P. 21–29.
215. Characterization of fossil remains using XRF, XPS and XAFS spectroscopies / I.M. Zougrou [et al.] // *J. of Phys: Conf. Series.* 2016. V. 712. P. 012090.
216. pXRF elemental mapping of bioresorbable magnesium-based implants in bone / A. Turyanskaya [et al.] // *Materials.* 2016. V. 9. P. 811.
217. Specht A.J., Weisskopf M.G., Nie L.H. Theoretical modeling of a portable X-ray tube based KXRF system to measure lead in bone // *Physiol. Meas.* 2017. V. 38. P. 575–585.
218. Elemental imaging of trace elements in bone samples using micro and nano-X-ray fluorescence spectrometry / C. Strelli [et al.] // *Appl. Radiat. and Isot.* 2019. V. 149. P. 200–205.
219. Zeitz L., Lee R., Rothschild E.O. Element analysis in hair by x-ray fluorescence // *Anal. Biochem.* 1969. V. 31. P. 123–132.
220. Medical Applications of a Small Sample X-ray Fluorescence System / A.C. Alfrey [et al.] // *Adv. in X-ray Anal.* 1976. V. 19. P. 497–510.
221. X-ray Fluorescence Analysis Applied to Small Samples / J.M. Jaklevic [et al.] // *Adv. in X-ray Anal.* 1978. V. 21. P. 171–185.
222. Nondestructive X-ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Trace Elements along a Single Strand of Hair / T.Y. Toribara [et al.] // *Anal. Chem.* 1982. V. 54. P. 1844–1849.
223. Török Sz., Van Dyck P., Van Grieken R. Heterogeneity effects in direct x-ray fluorescence analysis of hair // *X-Ray Spectrom.* 1984. V. 13, № 1. P. 27–32.
224. Tomić S., Lakatoš J., Valković V. Analysis of trace elements in hair of pregnant women using XRF spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1989. V. 18, № 2. P. 73–76.
225. Havranek E., Bumbalova A., Harangozo M. Contribution to the sample preparation in the radionuclide X-ray fluorescence analysis of hair // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett.* 1989. V. 135, № 5. P. 321–331.
226. Eltayeb M.A.H., Van Grieken R.E. Preconcentration and XRF-determination of heavy metals in hair from Sudanese populations // *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* 1989. V. 131, № 2. P. 331–342.
227. Elemental analysis of hair among hydrofluoric acid exposed workers / K. Kono [et al.] // *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1990. V. 62. P. 85–88.
228. Trace Metal Levels of X-Ray Technicians' Blood and Hair / J. Chatterjee [et al.] // *Biol. Trace Elem. Res.* 1994. V. 46. P. 211–227.
229. Bacsó J., Uzonyi I. Experimental investigation of heterogeneity effects in x-ray fluorescence analysis of hair // *X-Ray Spectrom.* 1995. V. 24, № 2. P. 52–57.
230. Toribara T.Y. Information from Lateral Scans of Single Hairs by X-Ray Fluorescence // *Instrum. Sci. & Technol.* 1995. V. 23, № 3. P. 217–226.
231. Determination of Zinc in Human Head Hair Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / C.V.

- Raghavaiah [et al.] // X-Ray Spectrom. 1996. V. 25, № 3. P. 123–124.
232. Man C.K., Zheng Y.H., Mak P.K. Hair analysis of spastic children in Hong Kong // The Sci. of the Total Environ. 1996. V. 191. P. 291–295.
233. Carvalho M.L., Brito J., Barreiros M.A. Study of trace element concentrations in human tissues by EDXRF spectrometry // X-Ray Spectrom. 1998. V. 27, № 3. P. 198–204.
234. Рентгеноспектральное определение цинка в волосах / О. Болормаа [и др.] // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 7. С. 772–775.
235. Non-invasive methods for express analysis of biological objects based on elemental analysis using synchrotron radiation on hair samples from animals and patients / A.A. Vazina [et al.] // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. 1998. V. 405A. P. 454–458.
236. Разработка методики рентгенофлуоресцентного анализа волос с помощью спектрометра с полным внешним отражением первичного излучения / О. Болормаа [и др.] // Аналитика и контроль. 1999. Т. 3, № 3. С. 27–31.
237. Study of cross-sectional and longitudinal distribution of some major and minor elements in the hair samples of haemodialysed patients with micro-PIXE / J. Dombvari [et al.] // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 553–557.
238. Kolmogorov Y., Kovaleva V., Gonchar A. Analysis of trace elements in scalp hair of healthy people, hyperplasia and breast cancer patients with XRF method // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. 2000. V. 448A. P. 457–460.
239. Рентгенофлуоресцентное определение содержания некоторых элементов в волосах человека / П.М. Фарков [и др.] // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 1. С. 86–89.
240. Determination of trace element levels in human scalp hair in occupationally exposed subjects by XRF / Y. Dede [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 247, № 2. P. 393–397.
241. Toribara T.Y. Analysis of single hair by XRF discloses mercury intake // Human Exp. Toxicol. 2001. V. 20. P. 185–188.
242. Correlation between element concentrations and x-ray diffraction patterns in hair / V.A. Trounova [et al.] // X-Ray Spectrom. 2002. V. 31, № 4. P. 314–318.
243. Источники погрешностей при рентгенофлуоресцентном анализе на спектрометрах с полным внешним отражением и их учёт способом внутреннего стандарта / Г.В. Павлинский [и др.] // Ж. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 3. С. 231–239.
244. Man C.K., Zheng Y.H. Analysis of trace elements in scalp hair of mentally retarded children // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. V. 253, № 3. P. 375–377.
245. Trunova V., Parshina N., Kondratyev V. Determination of the distribution of trace elements in human hair as a function of the position on the head by SRXRF and TXRF // J. Synchrotron Radiat. 2003. V. 10. P. 371–375.
246. Ali M., Tarafdar S.A. Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A major recent health hazard in Bangladesh // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 256, № 2. P. 297–305.
247. Lead-revealed lipid organization in human hair / L. Bertrand [et al.] // Biochimica et Biophysica Acta. 2003. V. 1620. P. 218–224.
248. Effect of radiation therapy on trace elemental concentrations of hair samples of cervical cancer patients - PIXE technique / M.J. Charles [et al.] // X-Ray Spectrom. 2004. V. 33, № 6. P. 410–413.
249. Preliminary synchrotron analysis of lead in hair from a lead smelter worker / R.R. Martin [et al.] // Chemosphere. 2005. V. 58. P. 1385–1390.
250. Kempson I.M., Skinner W., Kirkbride K.P. Advanced Analysis of Metal Distributions in Human Hair // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 3423–3428.
251. Chevallier P., Ricordel I., Meyer G. Trace element determination in hair by synchrotron x-ray fluorescence analysis: application to the hair of Napoleon I // X-Ray Spectrom. 2006. V. 35, № 2. P. 125–130.
252. XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples / A. Khuder [et al.] // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. V. 273, № 2. P. 435–442.
253. Neutron activation analysis and X-ray Rayleigh and Raman scattering of hair and nail clippings as noninvasive bio-indicators for Cu liver status in Labrador Retrievers / P. Bode [et al.] // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. P. 1653–1658.
254. Determination of nickel, copper, zinc and lead in human scalp hair in Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-ray fluorescence / A. Khuder [et al.] // Environ. Monit. Assess. 2008. V. 143. P. 67–74.
255. Study of Lead Level During Pregnancy by Application of Synchrotron Radiation Micro XRF / Y. Tong [et al.] // Biol. Tr. Elem. Res. 2011. V. 142. P. 380–387.
256. SR XRF Used to Establish Pedigree and Species Differences in the Elements Accumulated in the Hair of Aurachs and Valuable Strains of Cattle Endemic to the Altai Mountains / T.I. Savchenko [et al.] // Bull. of the Rus. Acad. of Sci. Phys. 2013. V. 77, № 2. P. 172–175.
257. Potentialities of total reflection X-ray fluorescence spectrometry in environmental contamination: Hair of owned dogs as sentinel of arsenic exposure / Ma.C.R. Castro [et al.] // Microchemical J. 2013. V. 110. P. 402–406.
258. Domestic dog hair samples as biomarkers of arsenic contamination / C. Vázquez [et al.] // X-Ray Spectrom. 2013. V. 42, № 4. P. 220–223.
259. Screening heavy metals levels in hair of sanitation workers by X-ray fluorescence analysis / J. Md Khudzari [et al.] // J. of Environ. Rad. 2013. V. 115. P. 1e5.
260. Determination of arsenic and mercury level in scalp hair from a selected population in Penang, Malaysia using XRF technique / K.S.A. Aldroobi [et al.] // Radiat. Phys. and Chem. 2013. V. 91. P. 9–14.
261. X-Ray Fluorescence to Determine Zn in Bolivian Children using Hair Samples / C.A.T. Narvaez [et al.] // Nuclear Data Sheets. 2014. V. 120, № 6. P. 258–260.
262. Quantitative analysis of human remains from 18th–19th centuries using X-ray fluorescence techniques: The mysterious high content of mercury in hair / S. Pessanha [et al.] // J. of Tr. Elem. in Med. and Biol. 2016. V. 33. P. 26–30.
263. Chemical Forms of Mercury in Human Hair Reveal Sources of Exposure / A. Manceau [et al.] // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 10721–10729.
264. Mercury in archeological hair samples from Xiongnu burials (Noin-Ula, Mongolia): SR XRF and CXRM analysis / V.V. Zvereva [et al.] // X-Ray Spectrom. 2017. V. 46, № 6. P. 563–568.
265. Trunova V.A., Brenner N.V., Zvereva V.V. Investigation of the Content and of the Distribution of Chemical Elements in Human Nails by SRXRF // Toxicol. Mechan. and Meth. 2009. V. 19. P. 1–18.
266. Roy C.W., Gherase M.R., Fleming D.E.B. Simultaneous assessment of arsenic and selenium in human nail phantoms using a portable x-ray tube and a detector // Phys. Med. Biol. 2010. V. 55. P. N151–N159.
267. Arsenic microdistribution and speciation in toenail clippings of children living in a historic gold mining area / D.C. Pearce [et al.] // Sci. of the Total Environ. 2010. V. 408. P. 2590–2599.

268. Gherase M.R., Fleming D.E. A calibration method for proposed XRF measurements of arsenic and selenium in nail clippings // *Phys. Med. Biol.* 2011. V. 56, № 20. P. N215–225.
269. Pineda-Vargas C.A., Mars J.A., Gihwala D. Elemental concentration distribution in human fingernails – A 3D study // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.* 2012. 273B, № 2. P. 153–156.
270. Fleming D.E.B., Gherase M.R., Anthonisen M. Calibrations for measurement of manganese and zinc in nail clippings using portable XRF // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42, № 4. P. 299–302.
271. X-ray fluorescence measurements of arsenic micro-distribution in human nail clippings using synchrotron radiation / M.R. Gherase [et al.] // *Physiol. Meas.* 2013. V. 34. P. 1163–1177.
272. Shimamoto G.G., Terra J., Bueno M.I.M.S. Use of Portable X-ray Fluorescence to Discriminate Brands of Nail Polishes: a Potential Forensic Tool // *J. Braz. Chem. Soc.* 2013. V. 24, № 5. P. 731–735.
273. Assessing arsenic and selenium in a single nail clipping using portable X-ray fluorescence / D.E. Fleming [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. V. 120. P. 1–6.
274. Fleming D.E., Ware C.S. Portable x-ray fluorescence for the analysis of chromium in nail and nail clippings // *Appl. Radiat. Isot.* 2017. V. 121. P. 91–95.
275. Validation of x-ray fluorescence measurements of metals in toenail clippings against inductively coupled plasma mass spectrometry in a Nigerian population / A.J. Specht [et al.] // *Physiol. Meas.* 2018. V. 39, № 8. 085007.
276. Portable X-ray fluorescence of zinc applied to human toenail clippings / D.E.B. Fleming [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2020. V. 62. 126603.
277. Farquharson M.I.J., Bradley D.A. The feasibility of a sensitive low-dose method for the *in vivo* evaluation of Fe in skin using K-shell x-ray fluorescence (XRF) // *Phys. Med. Biol.* 1999. V. 44. P. 955–965.
278. Bradley D.A., Farquharson M.J. X-ray fluorescence and the *in vivo* evaluation of Fe, Cu and Zn in skin // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2000. V. 244, № 1. P. 213–217.
279. Graham S.A., O'Meara J.M. The feasibility of measuring silver concentrations *in vivo* with x-ray fluorescence // *Phys. Med. Biol.* 2004. V. 49. P. N259–N266.
280. Changes of iron concentrations in skin and plasma of patients with hemochromatosis along therapy / T. Pinheiro [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009. V. 281. P. 161–164.
281. Gherase M.R., Fleming D. Optimal K XRF detection geometry of arsenic in skin using an extended fundamental parameter method // *X-Ray Spectrom.* 2009. V. 38, № 6. P. 513–518.
282. Characterization of the depth distribution of Ca, Fe and Zn in skin samples, using synchrotron micro-x-ray fluorescence (SR-XRF) to help quantify *in-vivo* measurements of elements in the skin / E.D. Desouza [et al.] // *Appl. Radiat. Isot.* 2013. V. 77. P. 68–75.
283. Multielemental analysis of samples from patients with dermatological pathologies using synchrotron radiation / J.C.A.C.R. Soares [et al.] // *Radiat. Phys. and Chem.* 2014. V. 95. P. 317–319.
284. Effect of sample preparation techniques on the concentrations and distributions of elements in biological tissues using μ SRXRF: a comparative study / A. Al-Ebraheem [et al.] // *Physiol. Meas.* 2015. V. 36. P. N51–60.
285. Feasibility of measuring As and Se in human skin using *in vivo* x-ray fluorescence (XRF) – a comparison of methods / H. Shehab et al.] // *Physiol. Meas.* 2016. V. 37. P. 145–161.
286. Dao E., Zeller M.P., Wainman B.C., Farquharson M.J. Feasibility of the use of a handheld XRF analyzer to measure skin iron to monitor iron levels in critical organs // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2018. V. 50. P. 305–311.
287. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to drug analysis / S. Nomura [et al.] // *Adv. in X-Ray Anal.* 1992. V. 35. P. 969–974.
288. Application of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) to trace element determination in pharmaceutical substances / M. Wagner [et al.] // *Pharmazie.* 1996. V. 51. P. 865–868.
289. Trace element determination in drugs by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry / M. Wagner [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 1997. V. 52. № 7. P. 961–965.
290. MacLean-McDavitt D.S., Robertson, M, Jay. Monitoring the *in Vivo* Delivery of Proteins from Carbomer Hydrogels by X-Ray Fluorescence // *Pharm. Res.* 2003. V. 20, № 3. P. 435–441.
291. SRTXRF Analysis in Different Pharmaceutical Forms of Diclofenac Sodium / O.L.A.D. Zucchi [et al.] // *Instrum. Sci. and Technol.* 2005. V. 33, P. 215–227.
292. Miller T.C., Havrilla G.J. Elemental imaging for pharmaceutical tablets formulation analysis by micro X-ray fluorescence // *Adv. in X-ray Anal.* 2005. V. 48. P. 274–283.
293. Mahawatte P., Dissanayaka K.R., Hewamanna R. Elemental concentrations of some Ayurvedic drugs using energy dispersive XRF // *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.* 2006. V. 270, № 3. P. 657–660.
294. N,N-diethyldithiocarbamate promotes oxidative stress prior to myelin structural changes and increases myelin copper content / O.M. Viquez [et al.] // *Toxicol. and Appl. Pharm.* 2009. V. 239. P. 71–79.
295. Method for the determination of Pd-catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of high-energy polarized-beam energy dispersive X-ray fluorescence / E. Margui [et al.] // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 1404–1410.
296. Determination of metal residues in active pharmaceutical ingredients according to European current legislation by using X-ray fluorescence spectrometry / E. Margui [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2009. V. 24, № 7. P. 1253–1257.
297. Investigation of Molecular Mechanisms of Action of Chelating Drugs on Protein–Lipid Model Membranes by X-Ray Fluorescence / N.N. Novikova [et al.] // *Crystallography Rep.* 2009. V. 54, № 7. P. 1208–1213.
298. Punshon T., Guerinot M.L., Lanzirrotti A. Using synchrotron X-ray fluorescence microprobes in the study of metal homeostasis in plants // *Ann. Bot.* 2009. V. 103. P. 665–672.
299. Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug / L. Borgese [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2010. V. 52. P. 787–790.
300. Arzhantsev S., Li X., Kauffman J.F. Rapid Limit Tests for Metal Impurities in Pharmaceutical Materials by X-ray Fluorescence Spectroscopy Using Wavelet Transform Filtering // *Anal. Chem.* 2011. V. 83. P. 1061–1068.
301. Chemical profile of meta-chlorophenylpiperazine (m-CPP) in ecstasy tablets by easy ambient sonic-spray ionization, X-ray fluorescence, ion mobility mass spectrometry, and NMR / W. Romão [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. V. 400. P. 2685–2686.
302. Pajchel L., Nykiel P., Kolodziejski W. Elemental and structural analysis of silicon forms in herbal drugs using silicon-29 MAS NMR and WD-XRF spectroscopic methods // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2011. V. 56. P. 846–850.
303. Confocal micro-X-ray fluorescence as a new tool for the non-destructive study of the elemental distribution in pharmaceutical tablets / V. Mazel // *Talanta.* 2011. V. 85. P. 556–561.

304. Al-Omari S. Determination of essential and toxic trace elements in ten herbal medicines using energy-dispersive XRF analysis // *X-Ray Spectrom.* 2011. V. 40. № 1. P. 31–36.
305. Goncalves L.M.L., Costa I.M., Brito J.A.A. Assessment of metal elements in final drug products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *Anal. Methods.* 2011. V. 3. P. 1468–1470.
306. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the quantification of gold and platinum metallodrugs: determination of recovery rates and precision in the ppb concentration range / A. Meyer [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2012. V. 70. P. 713–717.
307. Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry / R.S. Ortiz [et al.] // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2012. V. 58. P. 7–11.
308. The use of TXRF for the determination of metals in the pharmaceutical industry / F.J. Antosz [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2012. V. 62. P. 17–22.
309. Applicability of total reflection (TXRF) as a screening platform for pharmaceutical inorganic impurity analysis / B.J. Shaw [et al.] // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2012. V. 63. P. 151–159.
310. Margui E., Queralt I., Hidalgo M. Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2013. V. 86. P. 50–54.
311. Falsified lamivudine/zidovudine/nevirapine tablets: rapid identification using X-ray fluorescence technique / L.H. Yin [et al.] // *WHO Drug Inform.* 2013. V. 27. P. 213–217.
312. Эффективность антисептических растворов при лечении дермальных ожогов / Е.В. Зиновьев [и др.] // *Вестн. Росс. Воен.-Мед. Академии.* 2014. Т. 4, № 48. С. 173–181.
313. Radionuclide X-ray fluorescence analysis of selected elements in drug samples with 8-hydroxyquinoline preconcentration / V. Mikusova [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014. V. 299. P. 1645–1652.
314. Моногарова О.В., Поликарпова П.Д. Рентгенофлуоресцентное определение висмута в лекарственных препаратах «ДЕ-НОЛ» и «Викалин» // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2015. Т. 56. № 2, С. 70–74.
315. Balaram V. Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals – Status, challenges and moving frontiers // *Trends Anal. Chem.* 2016. V. 80. P. 83–95.
316. Study of the suitability of a commercial hydroxyapatite powder to obtain sintered compacts for medical applications / C. Palacio [et al.] // *IOP Conf. Series: J. of Phys.: Conf. Series.* 2017. V. 850. P. 012021.
317. Sundararajan B., Kumari B.D.R. Novel synthesis of gold nanoparticles using *Artemisia vulgaris* L. leaf extract and their efficacy of larvicidal activity against dengue fever vector *Aedes aegypti* L. // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2017. V. 43. P. 187–196.
318. Hindelang F., Roggo Y., Zurbach R. Forensic investigation in the pharmaceutical industry: identification procedure of visible particles in (drug) solutions and different containers by combining vibrational and X-ray spectroscopic techniques // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2018. V. 148. P. 334–349.
319. Detecting trace levels of heavy metals in pharmaceutical raw materials with wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and curve-fitting regression / P. Kikongi [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2018. V. 147, № 1, P. 69–70.
320. A calibration procedure for a traceable contamination analysis on medical devices by combined X-ray spectrometry and ambient spectroscopic techniques / B. Pollakowski-Herrmann [et al.] // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2018. V. 150. P. 308–317.
321. Enhancing counterfeit and illicit medicines grouping via feature selection and X-ray fluorescence spectrometry / F. Soares [et al.] // *J. of Pharm. and Biomed. Anal.* 2019. V. 174. P. 198–205.
322. Inorganic analysis of falsified medical products using X-ray fluorescence spectroscopy and chemometrics / H. Rebiere [et al.] // *Talanta.* 2019. V. 195. P. 490–499.
323. Authentication of pharmaceutical vials / K. Dégardin [et al.] // *Talanta.* 2019. V. 198. P. 487–500.
324. Haswell S.J., Walmsley A.D. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 131–134.
325. Пашкова Г.В., Гуничева Т.Н. Определение содержания макро- и микроэлементов в порошках сухого молока рентгенофлуоресцентным методом // *Аналитика и контроль.* 2006. Т. 10, № 3–4. С. 313–320.
326. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products // *Food Anal. Methods.* 2009. V. 2. P. 303–310.
327. Пашкова Г.В. Рентгенофлуоресцентный анализ молока и основанных на нём продуктов // *Аналитика и контроль.* 2010. Т. 14, № 1. С. 4–15.
328. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry / I. De La Calle [et al.] // *Food Chem.* 2013. V. 138. P. 234–241.
329. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of food products: its present and future // *Abstr. Eur. Conf. on X-Ray Spectrom., Bologna, Italy.* 2014. P. 82.
330. Ревенко А.Г., Худоногова Е.В. Рентгенофлуоресцентный анализ продуктов питания // *Тез. докл. VIII Всерос. конф. по рентгеноспектр. анализ., Иркутск: ИрГТУ,* 2014. С. 107.
331. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening / L. Borgese [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2015. V. 113. P. 1–15.
332. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis // *Appl. Spectrosc. Rev.* 2015. V. 50, № 6. P. 443–473.
333. X-ray fluorescence analysis of milk and dairy products: A review / G.V. Pashkova [et al.] // *Trends in Anal. Chem.* 2018. V. 106. P. 183–189.
334. Ревенко А.Г., Шарыкина Д.С. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования химического состава чая и кофе // *Аналитика и контроль.* 2019. Т. 23, № 1. С. 6–23.
335. Применение рентгеноспектрального метода для анализа химического состава природных материалов Прихубсугулья / П. Зузаан [и др.] // *В кн.: Природные условия и ресурсы некоторых районов МНР.* Улан-Батор, 1980. С. 63–64.
336. Trace elements in marine fish from the Bay of Bengal / A.H. Khan [et al.] // *Sci. of The Tot. Environ.* 1987. V. 91. P. 121–130.
337. The status of trace and minor elements in some Bangladeshi foodstuffs / A.H. Khan [et al.] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1989. V. 134, № 2. P. 367–381.
338. Фарков П.М., Финкельштейн А.Л., Рентгенофлуоресцентное определение содержания элементов в образцах Байкальской рыбы // *Аналитика и контроль.* 2002. Т. 6, № 4. С. 485–488.
339. Фарков П.М., Ильичёва Л.Н., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение углерода, азота и кислорода в рыбе и растительных образцах // *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60, № 5. С. 485–489.

340. Carvalho M.L., Santiago S., Nunes M.L. Assessment of the essential element and heavy metal content of edible fish muscle // *Anal. Bioanal. Chem.* 2005. V. 382. P. 426–432.
341. Trace elemental characterization of some food crustacean tissue samples by EDXRF technique / A. Mohapatra [et al.] // *Aquaculture* 2007. V. 270. P. 552–558.
342. Zinc and cadmium accumulation in single zebrafish (*Danio rerio*) embryos—A total reflection X-ray fluorescence spectrometry application / M. Mages [et al.] // *Spectrochim. Acta, Part B*. 2008. V. 63. P. 1443–1449.
343. Essential elements and contaminants in edible tissues of European and American lobsters / S. Barrento [et al.] // *Food Chemistry*. 2008. V. 111. P. 862–867.
344. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River / B.F. Terra [et al.] // *Water Air Soil Pollut.* 2008. V. 187. P. 275–284.
345. Investigation of the distribution of elements in snail shell with the use of synchrotron-based, micro-beam X-ray fluorescence spectrometry / D.V. Rao [et al.] // *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.* 2009. V. 23, № 4. P. 251–257.
346. Oxidative stress and antioxidant defenses in two green microalgae exposed to copper / S.E. Sabatini [et al.] // *Ecotoxicol. and Environ. Safety*. 2009. V. 72. P. 1200–1206.
347. Гуничева Т.Н., Васильева И.Е. Изучение распределения элементов в материале стандартного образца состава мышечной ткани Байкальского окуня БОК-2 методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 3. С. 318–324.
348. A Preliminary and Qualitative Metallomics Study of Mercury in the Muscle of Fish from Amazonas, Brazil / P.M. Moraes [et al.] // *Biol. Trace Elem. Res.* 2012. V. 150. P. 195–199.
349. Chuparina E.V., Paradina L.Ph., Trunova V.A. Determination of elemental composition of Lake Baikal sponges by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42, № 5. P. 388–393.
350. The Combined Effect of Dissolved Organic Carbon and Salinity on the Bioaccumulation of Copper in Marine Mussel Larvae / D. Deruyter [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* 2014. V. 48. P. 698–705.
351. Total Reflection X-ray Spectrometry (TXRF) for Trace Elements Assessment in Edible Clams / E. Margui [et al.] // *Appl. Spectr.* 2014. V. 68, № 11. P. 1241–1246.
352. In situ determination of trace elements in *Fucus* spp. by field-portable-XRF / A. Turner [et al.] // *Sci. of The Tot. Environ.* 2017. V. 593–594. P. 227–235.
353. Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe and Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) / V.C. Costa / [et al.] // *Food Chem.* 2019. V. 273. P. 91–98.
354. Al-Bataina B.A., Maslat A.O., Al-Kofahi M.A. Element analysis and biological studies on ten oriental using XRF and Ames test // *J. Tr. Elem. Med. Biol.* 2003. V. 17, № 2. P. 85–90.
355. Jayasekera R., Freitas M.C., Araujo M.F. Bulk and trace elements analysis of spices: the applicability of k_0 -standardization and energy dispersive X-ray fluorescence // *J. Tr. Elem. Med. Biol.* 2004. V. 17, № 4. P. 221–228.
356. Alexandre T.L., Bueno M.I.M.S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 2006. V. 35, № 4. P. 257–260.
357. Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina / E.D. Wannaz [et al.] // *Sci. of the Tot. Environ.* 2006. V. 361, № 1–3. P. 267–278.
358. The use of wavelength dispersive X-ray fluorescence and discriminant analysis in the identification of the elemental composition of cumin samples and the determination of the country of origin / E. Hondrogiannis [et al.] // *Food Chem.* 2012. V. 135. P. 2825–2831.
359. Authentication of PDO paprika powder (Pimentón de la Vera) by multivariate analysis of the elemental fingerprint determined by ED-XRF. A feasibility study / Y. Fiamegos [et al.] // *Food Control*. 2021. V. 120. P. 1–10.
360. Positive identification by X-rays bone trabeculae comparison / G. Quatrehomme [et al.] // *Forensic Sci. Intern.*, 2014, vol. 245, e11–e14
361. Zapata F., Fernández de la Ossa M.A., García-Ruiz C. Emerging spectrometric techniques for the forensic analysis of body fluids // *Trends in Anal. Chem.* 2015. V. 64. P. 53–63.
362. Ninomiya T. X-Ray Spectrometry in Forensic Research // *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*: eds. K. Tsuji et al., John & Wiley. 2004. P. 553–567.
363. Positive identification by X-rays bone trabeculae comparison / G. Quatrehomme [et al.] // *Forensic Sci. Intern.*, 2014, vol. 245, e11–e14.
364. Bromide detection in blood using energy dispersive X-ray fluorescence; a chemical marker supportive of drowning in seawater / M. Takahashi [et al.] // *Legal Medicine*. 2010. V. 12. P. 132–136.
365. Kawai J., Gohshi Y. Guest Editorial // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 6. P. 419–420.
366. Kawai J. Forensic analysis of arsenic poisoning in Japan by synchrotron radiation X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2014. V. 43, № 1. P. 2–12.
367. Nakai I. Response to Professor Kawai's review on forensic synchrotron X-ray fluorescence analysis of As poisoning in Japan // *X-Ray Spectrom.* 2014. V. 43, № 1. P. 62–66.
368. Elemental analysis of bone: proton-induced X-ray emission testing in forensic cases / M.W. Warren [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2002. V. 125. P. 37–41.
369. Identification through x-ray fluorescence analysis of dental restorative resin materials: a comprehensive study of non-cremated, cremated, and processed-cremated individuals / M.A. Bush [et al.] // *J. Forensic Sci.* 2007. V. 52, № 1. P. 157–65.
370. Gonzalez-Rodriguez J., Fowler G. A study on the discrimination of human skeletons using x-ray fluorescence and chemometric tools in chemical anthropology // *Forensic Sci. Int.* 2013. V. 231, № 1–3. P. 407e1–e6.
371. Zimmerman H.A., Schultz J.J., Sigman M.E. Preliminary validation of hand-held x-ray fluorescence spectrometry: distinguishing osseous and dental tissue from nonbone material of similar chemical composition // *J. Forensic Sci.* 2015. V. 60, № 2. P. 382–90.
372. Meizel-Lambert C.J., Schultz J.J., Sigman M.E. Chemical Differentiation of Osseous and Nonosseous Materials Using Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry and Multivariate Statistical Analysis // *J. Forensic Sci.* 2015. V. 60. P. 1–8.
373. Lewis L., Christensen A.M. Effects of Aluminum Foil Packaging on Elemental Analysis of Bone // *J. Forensic Sci.* 2016. V. 61, № 2. P. 439–441.
374. Byrnes J.F., Bush P.J. Practical Considerations in Trace Element Analysis of Bone by Portable X-ray Fluorescence // *J. Forensic Sci.* 2016. V. 61, № 4. P. 1041–1045.
375. Hepp N.M., James I.C. Assessment of bone calcium and phosphorus content using micro X-ray fluorescence spectrometry (μ -EDXRF): effects of long-term cadmium poisoning // *X-Ray Spectrom.* 2016. V. 45, № 6. P. 339–343.
376. Ellingham S.T.D., Thompson T.J.U., Islam M. Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray (SEM/EDX): A Rapid Diagnostic Tool to Aid the Identification of Burnt Bone and Contested Cremains // *J. Forensic Sci.* 2017. V. 62. P. 1–7.

377. Differentiation of dental restorative materials combining energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and post-mortem CT / T. Merriam [et al.] // *Forensic Sci., Med. and Pathology*. 2018. 11 p.

378. Christensen A.M., Smith M.A., Thomas R.M. Validation of x-ray fluorescence spectrometry for determining osseous or dental origin of unknown material // *J. Forensic Sci.* 2012. V. 57, № 1. P. 47-51.

379. Финкельштейн А.Л. К расчету эффекта вторичной флуоресценции для порошковой среды при рентгенофлуоресцентном анализе // *Заводская лаборатория*. 1995. Т. 61, № 9. С. 17-20.

380. Finkelshtein A.L., Afonin V.P. Analytical Approximation For Calculating Secondary Fluorescence In X-Ray Fluorescence Analysis Of Powdered Materials // *X-Ray Spectrom.* 1996. V. 25, № 5. P. 210-214.

381. Финкельштейн А.Л., Павлова Т.О. О расчете спектрального распределения излучения рентгеновских трубок в рентгенофлуоресцентном анализе // *Заводская лаборатория*. 1996. Т. 62, № 12. С. 16-20.

382. Борходоев В.Я. Влияние массовых коэффициентов ослабления на точность расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции петрогенных элементов // *Ж. аналит. химии*. 1998. Т. 53, № 6. С. 571-577.

383. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. Calculation of x-ray tube spectral distributions // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 1. P. 27-32.

384. Pavlinsky G.V., Vladimirova L.I. Approximate Model for Calculation of X-Ray Fluorescence Intensity and Its Use in XRF Spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1999. V. 28, № 3. P. 183-193.

385. Kitov B.I. Calculation features of the fundamental parameter method in XRF // *X-Ray Spectrom.* 2000. V. 29, № 4. P. 285-290.

386. Китов Б.И. Регуляризирующая процедура для способа фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе // *Ж. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 2. С. 151-156.

387. Pavlinsky G.V., Portnoy A.Yu. Formation features of radiation from X-ray tubes with grounded cathode // *X-Ray Spectrom.* 2002. V. 31, № 3. P. 247-251.

388. Финкельштейн А.Л., Фарков П.М. Аппроксимации коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в области энергии 0.1-100 кэВ // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 377-382.

389. Вклад фото- и оже-электронов в формирование интенсивности углерода при первичном излучении тонко-оконных рентгеновских трубок / А.Ю. Духанин [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 383-389.

390. Расчет тормозного спектра электронов отдачи, возникающего при возбуждении рентгеновской флуоресценции излучением радиоизотопных источников / А.Ю. Портной [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 390-394.

391. Китов Б.И. Спектральная функция излучения рентгеновской трубки, рассеянного на поляризаторе // *Аналитика и контроль*. 2002. Т. 6, № 4. С. 395-399.

392. Kitov B.I., Mukhachev Yu.S. Spectrum of an X-ray pulse tubes with transmitting anodes. *Proc. SPIE*. 2002. V. 4765. P. 189-193.

393. Теоретические основы реализации способа фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном определении элементов с малыми атомными номерами / Г.В. Павлинский [и др.] // *Ж. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 7. С. 710-717.

394. Павлинский Г.В., Владимирова Л.И. Определение элементов с малым атомным номером рентгенофлуоресцентным способом фундаментальных параметров // *Журн. аналит. химии*. 2009. Т. 64, № 3. С. 268-273.

395. Чупарина Е.В., Смагунова А.Н., Елисеева Л.А. Исследование процессов образования фона в длинноволновой области рентгеновского спектра // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70, № 8. С. 828-834.

396. Pashkova G.V., Revenko A.G., Finkelshtein A.L. Study of factors affecting the results of natural water analyses by total reflection X-ray fluorescence // *X-Ray Spectrom.* 2013. V. 42, № 6. P. 524-530.

397. Смагунова А.Н., Павлинский Г.В. Иркутская школа рентгеноспектрального анализа (PCA) // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60, № 2. С. 205-210.

398. Борходоев В.Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. 279 с.

399. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с.

REFERENCES

1. Revenko A.G. [X-Ray fluorescence analysis of biological samples]. *Vestnik Instituta biologii Komi NC UrO RAN [Annals of IB Komi SC UB RAS]*, 2000, vol. 28, no. 2, pp. 14-16 (in Russian).
2. Börjesson J., Isaksson M., Mattsson S. X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review. *Acta Diabetol.*, 2003, vol. 40, pp. S39-S44. doi: 10.1007/s00592-003-0024-z
3. Chettle D. X-ray spectroscopy in medicine. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 1-2. doi: 10.1002/xrs.100#8
4. Börjesson J., Mattsson S. In vivo x-ray fluorescence measurements of lead, cadmium and mercury in occupational and environmental studies: a review of work conducted in Sweden 1970-2005. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 58-68. doi: 10.1002/xrs.995
5. Brito J.A.A., Fleming D.E.B., Chettle D.R. A review of EDXRS in the study of human lead metabolism. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 84-88. doi: 10.1002/xrs.1000
6. Revenko A.G. Development of X-Ray Fluorescence Analysis in Russia in 1991-2010. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 11, pp. 1059-1072. doi: 10.1134/S1061934811110116
7. Revenko A.G. X-Ray fluorescence analysis of biological samples. *Proc. of Vth Intern. Conf. on Contemporary Physics, ICCP-V*, Ulaanbaatar: University Press, 2013, pp. 175-197.
8. Vanhoof Ch., Bacon J.R., Ellis A.T., Fittschen U.E.A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, vol. 34, no. 9, pp. 1750-1767. doi: 10.1039/c9ja90042j
9. Taylor A., Catchpole A., Day M.P., Hill S., Martin N., Patriarca M. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of clinical and biological materials, foods and beverages. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2020, vol. 35, no. 3, pp. 426-454. doi: 10.1039/D0JA90005B
10. Kumakhov MA Capillary optics and their use in x-ray analysis. *X-Ray Spectrom.*, 2000, vol. 29, no. 5, pp. 343-348. doi: 10.1002/1097-4539(200009/10)29:5<343::AID-XRS414>3.0.CO;2-S
11. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Ed. by B. Beckhoff, B. Kanngiesser, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff. Berlin/Heidelberg: Springer, 2006, 863 p.
12. Revenko A.G. Specific features of X-ray fluorescence analysis techniques using capillary lenses and synchrotron radiation. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 7, pp. 567-576. doi: 10.1016/j.sab.2007.04.019

13. Janssens K., Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis. *Trends in Anal. Chem.*, 2010, vol. 29, no. 6, pp. 464–478. doi: 10.1016/j.trac.2010.03.003
14. Mazel V., Reiche I., Busignies V., Walter P., Tchoreloff P. Confocal micro-X-ray fluorescence as a new tool for the non-destructive study of the elemental distribution in pharmaceutical tablets. *Talanta*, 2011, vol. 85, pp. 556–561. doi: 10.1016/j.talanta.2011.04.027
15. Haschke M. *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and applications*. Springer, Cham-Heidelberg-N. Y. Dordrecht-London, 2013, 356 p.
16. Pantazis T., Pantazis J., Huber A., Redus R. The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries (February 2009). *X-Ray Spectrom.*, 2010, vol. 39, no. 2, pp. 90–97. doi: 10.1002/xrs.1227
17. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. A review. *X-ray Spectrom.*, 2007, vol. 36, no. 5, pp. 289–300. doi: 10.1002/xrs.985
18. Meirer F. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis. *Trends in Anal. Chem.*, 2010, vol. 29, no. 6, pp. 479–496. doi: 10.1016/j.trac.2010.04.00
19. Revenko A.G. [The special features of analytical techniques for geological samples using TXRF spectrometers.] *Analitika i kontrol'* [*Analytics and control*], 2010, vol. 14, no. 2, pp. 42–64 (in Russian).
20. Klockenkemper R., von Bohlen A. *Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods*. Second Edition, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2015, 519 p.
21. Kawai J. *Total Reflection X-Ray Fluorescence. Compendium of Surface and Interface Analysis: The Surface Science Society of Japan eds.*, Springer, 2018, pp. 763–768. doi: 10.1007/978-981-10-6156-1_122
22. Schmeling M. Total reflection X-ray fluorescence. *Physical Sciences Reviews*. 2019, 20170161, pp. 1–23. doi: 10.1515/psr-2017-0161
23. Heckel J., Brumme M., Weinert A., Irmer K. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation. *X-Ray Spectrom.*, 1991, vol. 20, no. 6, pp. 287–292. doi: 10.1002/xrs.1300200608
24. Revenko A.G. *Rentgenospektralnyi fluorestsentnyi analiz prirodnikh materialov* [*X-ray Spectral Fluorescence Analysis of Natural Materials*]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1994, 264 p. (in Russian).
25. Revenko A.G., Revenko V.A., Hudonogova E.V., Zhalsaraev B.Zh. [X-Ray fluorescence determination of Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, La, Ce in rocks using an energy-dispersive spectrometer with the polarizer]. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and control*], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 400–407 (in Russian).
26. Zhan X. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 3, pp. 207–212. doi: 10.1002/xrs.794
27. Margui E., Padilla R., Hidalgo M., Queralt I., Van Grieken R. High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrom.*, 2006, vol. 35, no. 3, pp. 169–177. doi: 10.1002/xrs.890
28. Zhalsaraev B.Zh. Development of polarized-beam and direct-excitation X-ray spectrometers. *Proc. Conf. on X-Ray Analysis*. Ulaanbaatar: University Press, 2012, pp. 111–123.
29. Bosco G.L., James L. Waters Symposium 2012. Report Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. *Trends in Anal. Chem.*, 2013, vol. 45, pp. 121–134. doi: 10.1016/j.trac.2013.01.006
30. Ridolfi S. Portable Systems for Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., 2017, 22 p. doi: 10.1002/9780470027318.a6803.pub3
31. de Almeida E., Duran N.M., Gomes M.H.F., Savassa S.M., da Cruz T.N.M., Migliavacca R.A., de Carvalho H.W.P. EDXRF for elemental determination of nanoparticle-related agricultural samples. *X-Ray Spectrom.*, 2019, vol. 48, no. 2, pp. 151–161. doi: 10.1002/xrs.3001
32. Palmer P.T., Jacobs R., Baker P.E., Ferguson K., Webber S. Use of Field-Portable XRF Analyzers for Rapid Screening of Toxic Elements in FDA-Regulated Products. *J. Agric. Food. Chem.*, 2009, vol. 57, pp. 2605–2613. doi: 10.1021/jf803285h
33. Mihucz V.G., Silversmit G., Szalóki I., de Samber B., Schoonjans T., Tatár E., Vincze L., Virág I., Yao J., Záray G. Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence. *Food Chem.*, 2010, vol. 121, pp. 290–297. doi: 10.1016/j.foodchem.2009.11.090
34. Lopes R.T., Lima I., Pereira G.R., Perez C.A. Synchrotron radiation X-ray microfluorescence techniques and biological applications. *PRAMANA (J. of physics Indian Academy of Sciences)*, 2011, vol. 76, no. 2, pp. 271–279. <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/pram/076/02/0271-0279>
35. Rak M., Salome M., Kaminsky S.G.W., Gough K.M. X-ray microfluorescence (μ XRF) imaging of *Aspergillus nidulans* cell wall mutants reveal biochemical changes due to gene deletions. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014, vol. 406, pp. 2809–2816. doi: 10.1007/s00216-014-7726-7
36. Al-Ebraheem A., Geraki K., Leek R., Harris A.L., Farquharson M.J. The use of bio-metal concentrations correlated with clinical prognostic factors to assess human breast tissues. *X-Ray Spectrom.*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 330–336. doi: 10.1002/xrs.2463
37. Streli C., Wobrauschek P., Meirer F., Pepponi G. Synchrotron radiation induced TXRF. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, vol. 23, pp. 792–798. doi: 10.1039/b719508g
38. Revenko A.G., Suvorova D.S., Khudonogova E.V. [Investigation of filter applicability for XRF analysis in the longwave range]. *Analitika i kontrol'* [*Analytics and control*], 2018, vol. 22, no. 2, pp. 117–127. doi: 10.15826/analitika.2018.22.2.009 (in Russian).
39. Natelson S., Richelson M.R., Sheid B., Bender S.L. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: I. Calcium and Potassium. *Clin. Chem.*, 1959, vol. 5, no. 6, pp. 519–531. doi: 10.1093/clinchem/5.6.519
40. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: II. Chlorine and Sulfur; Automatic Analysis of Ultramicro Samples. *Clin. Chem.*, 1960, vol. 6, no. 4, pp. 299–313. doi: 10.1093/clinchem/6.4.299
41. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: III. Sulfur Distribution in the Electrophoretic Protein Fractions of Human Serum; Abnormalities Observed in Certain Disease States. *Clin. Chem.*, 1960, vol. 6, no. 4, pp. 314–326. doi: 10.1093/clinchem/6.4.314
42. Natelson S., Sheid B. X-Ray Spectroscopy in the Clinical Laboratory: IV. Phosphorus; Total Blood Fe as a Measure of Hemoglobin Content. *Clin. Chem.*, 1961, vol. 7, no. 2, pp. 115–129. doi: 10.1093/clinchem/7.2.115
43. Gofman W. Chemical Elements of the Blood of Man in Health: X-Ray Spectrochemical Studies. *Adv. in Biol. and Med. Phys.*, 1962, vol. 8, pp. 1–39. doi: 10.1016/B978-1-4831-9927-6.50004-6
44. Natelson S., Sheid B., Leighton D.R. X-Ray Spectrometry in the Clinical Laboratory: VII. Bromide Normally Present

- in Human Serum. *Clin. Chem.*, 1962, vol. 8, no. 6, pp. 630-638. doi: 10.1093/clinchem/8.6.630
45. Natelson S., Vassilevsky A.N., De P.K., Whitford W.R. Microestimation of sodium, magnesium, and barium with the X-ray spectrometer. *Microchem. J.*, 1964, vol. 8, no. 3, pp. 295-303. doi: 10.1016/0026-265X(64)90116-X
 46. Kneip T.J., Laurer G.R. Isotope Excited X-Ray Fluorescence. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 14, pp. 57A-68A. doi: 10.1021/ac60322a744
 47. Cesario R., Del Principe D., Mancuso G., Tallarida B.M. Analysis of Iron in Blood by Radioisotope X-Ray Fluorescence. *Isotopenpraxis*, 1975, vol. 11, no. 1, pp. 16-19.
 48. Stump I.G., Carruthers J., D'Auria J.M., Applegarth D.A., Davidson A.G.F. Quantitative analysis of trace elements in human blood and plasma by energy dispersive X-ray fluorescence. *Clin. Biochem.*, 1977, vol. 10, pp. 127-132. doi: 10.1016/S0009-120(77)91740-4
 49. Duvaldestin P. Serum bromide concentrations in anesthesiologists. *Anesthesiology*, 1977, vol. 46, no. 5, pp. 375-376. doi: 10.1097/0000542-197705000-00022
 50. Paradellis T. Determination of Trace Elements in Whole Blood by Photon-Induced X-Ray Fluorescence. *Eur. J. Nucl. Med.*, 1977, vol. 2, no. 4, pp. 277-279. doi: 10.1007/BF00252578
 51. Versieck J., Cornelis R. Normal levels of serum of trace elements in human blood plasma. *Anal. Chim. Acta*, 1980, vol. 116, pp. 217-254. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95205-5
 52. Robberecht H., van Grieken R., Shani J., Barak S. Evaluation of multi-element analysis of blood serum by energy-dispersive x-ray spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1982, vol. 136, pp. 285-291. doi: 10.1016/S0003-2670(01)95388-7
 53. Robberecht H., van Grieken R. Determination of trace selenium in biological material by preconcentration and x-ray emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1983, vol. 147, pp. 113-121. doi: 10.1016/0003-2670(83)80077-4
 54. Cesareo R., Viezzoli G. Trace element analysis in biological samples by using XRF spectrometry with secondary radiation. *Phys. Med. Biol.*, 1983, vol. 28, no. 11, pp. 1209-1218. doi: 10.1088/0031-9155/28/11/002
 55. Havranek E., Bumbalova A., Harangozo M. Contribution to the radionuclide X-ray fluorescence analysis of human blood and plasma. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1986, vol. 104, no. 4, pp. 223-230. doi: 10.1007/BF02165326
 56. Rao N.V., Reddy S.B., Narayana D.G.S., Satyanarayana G., Sastry D.L. Quantitative estimates of potassium in whole blood samples from diabetic. *X-Ray Spectrom.* 1988, vol. 17, no. 1, pp. 33-35. doi: 10.1002/xrs.1300170109
 57. Yap C.T. X-ray total reflection fluorescence analysis of iron, copper, zinc and bromine in human serum. *Appl. Spectr.*, 1988, vol. 42, no. 7, pp. 1250-1253. doi: 10.1366/2F0003702884430038
 58. Prange A., Boddeker H., Michaelis W. Multi-element determination of trace elements in whole blood and blood serum by TXRF. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989, vol. 335, pp. 914-918. doi: 10.1007/BF00466381
 59. Ayala R.E., Alvarez E.M., Wobrauschek P. Direct determination of lead in whole human blood by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1991, vol. 46, no. 10, pp. 1429-1432. doi: 10.1016/0584-8547(91)80193-7
 60. Dogan P., Dogan M., Klockenkamper R. Determination of Trace Elements in Blood Serum of Patients with Behcet Disease by Total Reflection X-ray Fluorescence. *Clin. Chem.*, 1993, vol. 39, pp. 1037-1041. doi: 10.1093/clinchem/39.6.1037
 61. Viksna A., Mwiruki G., Jagner D., Selin E. Intercomparison between energy-dispersive x-ray fluorescence and stripping potentiometry for the determination of copper levels in human serum. *X-Ray Spectrom.*, 1995, vol. 24, no. 2, pp. 76-80. doi: 10.1002/xrs.1300240210
 62. Savage I., Haswell S.J. The development of analytical methodology for simultaneous trace elemental analysis of blood plasma samples using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 1119-1122. doi: 10.1039/A804443K
 63. Marcó L.M., Greaves E.D., Alvarado J. Analysis of human blood serum and human brain samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry applying Compton peak standardization. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 10, pp. 1469-1480. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00085-3
 64. Kupriyanova T.A., Lyamina O.I., Semenov V.F., Shabalin V.N. [Features of procedure of the determination of basic and micro-elements in serum and cells of peripheral blood by the X-ray fluorescence method]. *Klinicheskaiia laboratornaia diagnostika [Clinical laboratory diagnostics]*, 1999, no. 8, pp. 11-15 (in Russian).
 65. Bellisola G., Pasti F., Valdes M., Torboli A. The use of total-reflection X-ray fluorescence to track the metabolism and excretion of selenium in humans. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, vol. 54, no. 10, pp. 1481-1485. doi: 10.1016/S0584-8547(99)00065-8
 66. Savchenko T.I., Chankina O.V., Kovalskaya G.A., Osipova L.P. [Determination of the multielement composition of the blood and hair of the tundra Nenets by the method of X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation (SR XRF)]. *Sibirskii ekologicheskii zhurnal [Sib. Ecol. J.]*, 2000, vol. 7, no. 1, pp. 85-91 (in Russian).
 67. Greaves E.D., Parra L.M.M., Rojas A., Sajo-Bohus L. Determination of platinum levels in serum and urine samples from pediatric cancer patients by TXRF. *X-Ray Spectrom.*, 2000, vol. 29, no. 5, pp. 349-353. doi: 10.1002/1097-4539(200009/10)29:5<349::AID-XRS434>3.0.CO;2-8
 68. Chankina O.V., Kovalskaya G.A., Koutzenogii K.P., Osipova L.P., Savchenko T.I. SRXRF determination of the multielement composition of the hair and blood of the children of tundra Nenets population. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2001, vol. 470A, pp. 448-451. doi: 10.1016/S0168-9002(01)01095-6
 69. Buoso M.C., Ceccato D., Moschini G., Bernardini D., Testoni S., Torboli A., Valdes M. Assessment of serum selenium levels in 2-month-old sucking calves using TXRF technique. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 11, pp. 2181-2186. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00318-4
 70. Marco Parra L.M., Jimenez E., Hernandez-Caraballo E.A., Rojas A., Greaves E.D. Determination of Zn/Cu ratio and oligoelements in serum samples by total reflection X-ray fluorescence spectrometry for cancer diagnosis. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 11, pp. 2175-2201. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00280-4
 71. Zarkadas C., Karydas A.G., Paradellis T. Applicability of direct total reflection X-ray fluorescence analysis in the case of human blood serum samples. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 11, pp. 2219-2228. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00343-3
 72. Ates A., Ertugrul M. Determination of trace elements of emboli (clot) in the cardiovascular systems of patients by energy dispersive X-ray fluorescence analysis. *Instrum. Sci. & Technol.*, 2002, vol. 30, no. 4, pp. 449-454. doi: 10.1081/CI-120015452
 73. Viksna A., Lindgren E.S., Kjellmer I., Bursa J. Analysis of whole blood and placenta—a case study of mothers and their babies. *J. Trace Microprobe Technol.*, 2002, vol. 20, no. 4, pp. 553-564. doi: 10.1081/TMA-120015616
 74. Hernandez-Caraballo E.A., Marco-Parra L.M. Direct analysis of blood serum by total reflection X-ray fluorescence

- spectrometry and application of an artificial neural network approach for cancer diagnosis. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, vol. 58, pp. 2205–2213. doi: 10.1016/j.sab.2003.07.003
75. Bounakhla M., Doukkali A., Lalaoui K., Akuenou H., Mokhtar N., Attrassi B. Determination of some heavy metals (Fe, Cu, Zn and Pb) in blood by total reflection X-ray fluorescence. *J. Phys. IV France*, 2003, vol. 107, pp. 203–206. doi: 10.1051/jp4:20030278
76. Martinez T., Determination of lead in blood by TXRF and its correlation to environmental lead. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, 2004, vol. 213B, pp. 584–589. doi: 10.1016/S0168-583X(03)01754-3
77. Martinez T., Determination of trace elements in blood samples by TXRF analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, vol. 259, no. 3, pp. 511–514. doi: 10.1023/B:JRNC.000002928.45385.5f
78. Moriya F., Furumiya J., Hashimoto Y. A case of fatal arsenic poisoning. *Forensic Toxicol.*, 2006, vol. 24, pp. 88–91. doi: 10.1007/s11419-006-0015-1
79. Griesel S., Mundry R., Kakuschke A., Fonfara S., Siebert U., Prange A. Mineral elements and essential trace elements in blood of seals of the North Sea measured by total-reflection X-ray fluorescence analysis. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, pp. 1158–1165. doi: 10.1016/j.sab.2006.07.008
80. Greaves E.D., Angeli-Greaves M., Jaehde U., Drescher A., von Bohlen A. Rapid determination of platinum plasma concentrations of chemotherapy patients using total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, pp. 1194–1200. doi: 10.1016/j.sab.2006.09.006
81. Khuder M.A., Bakir M.A., Sawan M.Kh. XRF and TXRF techniques for multielement determination of trace elements in whole blood and human hair samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2007, vol. 273, pp. 435–442. doi: 10.1007/s10967-007-6869-9
82. Koutzenogii K.P., Savchenko T.I., Chankina O.V., Popov S.A. SRXFA in the studies of the correlation between the element composition of human blood and environment objects. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2009, vol. 603A, no. 1–2, pp. 134–136. doi: 10.1016/j.nima.2008.12.177
83. Pinheiro T., Barreiros A., Alves L.C., Neres M., Fleming R., Silva J.N., Filipe P., Silva R. Changes of iron concentrations in skin and plasma of patients with hemochromatosis along therapy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, vol. 81, pp. 161–164. doi: 10.1007/s10967-009-0125-4
84. Szoboszlai N., Polgari Z., Mihucz C.Z., Zaray G. Recent trends in total reflection X-ray fluorescence spectrometry for biological applications. *Anal. Chim. Acta*, 2009, vol. 633, no. 1–2, pp. 1–18. doi: 10.1016/j.aca.2008.11.009
85. Stosnach H., Mages M. Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2009, vol. 64, pp. 354–356. doi: 10.1016/j.sab.2009.03.019
86. Kakuschke A., Griesel S., Fonfara S., Rosenberger T., Prange A. Concentrations of Selected Essential and Non-essential Elements in Blood of Harbor Seal (*Phoca vitulina*) Pups of the German North Sea. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2009, vol. 127, pp. 28–36. doi: 10.1007/s12011-008-8220-x
87. Takahashi M., Kinoshita H., Nishiguchi M., Nishio H. Bromide detection in blood using energy dispersive X-ray fluorescence; a chemical marker supportive of drowning in seawater. *Legal Medicine*, 2010, vol. 12, pp. 132–136. doi: 10.1016/j.legalmed.2010.01.006
88. Baptista T.S., Redígolo M.M., Zamboni C.B., Sato I.M., Marcelino J.R. Comparative study of inorganic elements determination in whole blood from Crioula breed horse by EDXRF and NAA analytical techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, vol. 291, pp. 399–403. doi: 10.1007/s10967-011-1299-0
89. Lyamina O.I., Kupriyana T.A., Stolyarov I.P., Filippov M.N., Viryus A.A. [X-ray spectral analysis of blood without separation of organic component]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2013, vol. 17, no. 2, pp. 148–152 (in Russian).
90. Canellas C.G.L., Carvalho S.M.F., Bellido A.V.B., Leitao R.G., Anjos M.J., Lopes R.T. Determination of low Z in human serum of patients with Idiopathic Thrombocytopenic Purpura by total reflection X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, vol. 42, no. 4, pp. 312–315. doi: 10.1002/xrs.2466
91. Redígolo M.M., Aguiar R.O., Zamboni C.B., Sato I. Determination of reference interval values for inorganic elements in whole blood samples of humans and laboratory animals by X-ray fluorescence spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, vol. 297, pp. 463–467. doi: 10.1007/s10967-012-2415-5
92. Medhat M.E., Shan W., Kurudirek M. Modern utilization of an accurate method for detecting essential elements in whole blood using low energy photons. *X-Ray Spectrom.*, 2015, vol. 44, no. 6, pp. 418–425. doi: 10.1002/xrs.2604
93. Lopes da Silva L.F.F., Zamboni C.B., Bahovschi V., Metairon S., Suzuki M.F., Sant'Anna O.A., Rizzutto M.A. Determination of inorganic elements in blood of mice immunized with Bothrops Snake venom using XRF and NAA. *J. of Physics: Conf. Ser.*, 2015, vol. 630, pp. 012005. doi: 10.1088/1742-6596/630/1/012005
94. Redígolo M.M., Sato I.M., Metairon S., Zamboni C.B. Comparative study of inorganic elements determined in whole blood from Dmdmdx/J mice strain by EDXRF and NAA analytical techniques. *Appl. Radiat. Isot.*, 2016, vol. 110, pp. 189–192. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.01.022
95. Majewska U., Łyżwa L., Łyżwa K., Banaś D., Kubala-Kukuś A., Wudarczyk-Mocho J., Stabrawa I., Braziewicz J., Pajek M., Antczak G., Borkowska B., Góźdz S. Determination of element levels in human serum: Total reflection X-ray fluorescence applications. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2016, vol. 122, pp. 56–61. doi: 10.1016/j.sab.2006.09.006
96. Canellas C.G.L., Carvalho S.M.F., Leitao R.G., Bellido A.V.B., Anjos M.J., Lopes R.T. Multielement analysis in serum of healthy population of the metropolitan region of Rio de Janeiro in Brazil by SRTXRF. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 1, pp. 14–18. doi: 10.1002/xrs.2631
97. Zamboni C.B., Metairon S., Suzuki M.F., Bahovschi V., Rizzutto M.A. Determination of iron content in whole blood in different mouse strains using a portable XRF spectrometer. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016, vol. 309, no. 1, pp. 333–336. doi: 10.1007/s10967-016-4832-3
98. Zamboni C.B., Metairon S., Kovacs L., Macedo D.V., Rizzutto M.A. Determination of Fe in blood using portable X-ray fluorescence spectrometry: an alternative for sports medicine. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016, vol. 307, pp. 1641–1643. doi: 10.1007/s10967-015-4511-9
99. Metairon S., Zamboni C.B., Suzuki M.F., Lopes da Silva L.F.F., Rizzutto M.A. Inorganic elements in blood of mice immunized with snake venom using NAA and XRF techniques. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2016, vol. 309, pp. 59–64. doi: 10.1007/s10967-016-4770-0
100. Metairon S., Zamboni C.B., Giovanni D.N.S., Suzuki M.F., Bueno Jr C.R., Rizzutto M.A. Iron determination in whole blood samples of dystrophic mouse strains using X-Ray fluorescence spectrometry. *Musculoskelet. Disord. Treat.*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 1–5. doi: 10.23937/2572-3243.1510039
101. Margui E., Queralt I., García-Ruiz E., García-González E., Rello L., Resano M. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of dried

- blood spots. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, vol. 139, pp. 13–19. doi: 10.1016/j.sab.2017.11.003
102. Metairon S., Zamboni C.B., Suzuki M.F., Bueno C.R. Evaluation of ions and metals in the blood of GRMD dogs submitted to hASCs therapy by NAA and XRF techniques. *Appl. Radiat. and Isot.*, 2019, vol. 143, pp. 107–112. doi: 10.1016/j.apradiso.2018.10.024
103. Margui E., Jablan J., Gerić M., Inić S., Domijan A.-M., Janušić R., Šarčević B., Queralt I., Garaj-Vrhovac V. Critical evaluation of the use of total reflection X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of whole blood samples: application to patients with thyroid gland diseases. *Anal. and Bioanal. Chem.*, 2019, vol. 411, pp. 1659–1670. doi: 10.1007/s00216-019-01618-3
104. Kubala-Kukus A., Pajek M. Total Reflection X-ray fluorescence studies of trace elements in biomedical samples. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, no. 8, pp. 1283–1289. doi: 10.1016/j.sab.2004.05.020
105. Liendo J.A., González A.C., Castelli C., Gómez J., Jiménez J., Marcó L., Sajo-Bohus L., Greaves E.D., Fletcher N.R., Bauman S. Comparison between proton-induced x-ray emission (PIXE) and total reflection x-ray fluorescence (TXRF) spectrometry for the elemental analysis of human amniotic fluid. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 1, pp. 3–8. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<3::AID-XRS298>3.0.CO;2-5
106. Carvalho M.L., Custodio P.J., Reus U., Prange A. Elemental analysis of human amniotic fluid and placenta by total-reflection X-ray fluorescence and energy-dispersive X-ray fluorescence: child weight and maternal age dependence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, no. 11, pp. 2175–2180. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00280-4
107. Sanchez H.J., Valentinuzzi M.C., Grenón M.S., Abraham J.A. Total reflection X-ray fluorescence analysis of oral fluids of women affected by osteoporosis and osteopenia. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, vol. 63, no. 12, pp. 1485–1488. doi: 10.1016/j.sab.2008.10.011
108. Watanabe K., Tanaka T., Shigemi T., Hayashida Y., Mak K. Mn and Cu concentrations in mixed saliva of elementary school children in relation to sex, age, and dental caries. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2009, vol. 23, pp. 93–99. doi: 10.1016/j.jtemb.2009.01.003
109. Abraham J.A., Sánchez H.J., Valentinuzzi M.C., Grenón M.S. Influence of smoking on the elemental composition of oral fluids: a TXRF approach. *X-Ray Spectrom.*, 2010, vol. 39, no. 6, pp. 372–375. doi: 10.1002/xrs.1278
110. Abraham J.A., Sánchez H.J., Grenón M.S., Pérez C.A. TXRF analysis of metals in oral fluids of patients with dental implants. *X-Ray Spectrom.*, 2014, vol. 43, no. 4, pp. 193–197. doi: 10.1002/xrs.2538
111. Cleto D.A.M., Andreello A.C., Netto Í.J.V., Appoloni C.R. Analysis of saliva and gingival crevice fluid by total reflection X-ray fluorescence (TXRF). *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 4, pp. 220–224. doi: 10.1002/xrs.2693
112. Lages R.B., Bridi E.C., Pérez C.A., Basting R.T. Salivary levels of nickel, chromium, iron, and copper in patients treated with metal or esthetic fixed orthodontic appliances: A retrospective cohort study. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2017, vol. 40, pp. 67–71. doi: 10.1016/j.jtemb.2016.12.011
113. Kudryavtseva T.V., Chemina N.R. [Influence of the mineral composition of the oral fluid for dental and somatic health]. *Parodontologiya [Parodontology]*, 2016, vol. 21, no. 4, pp. 17–23 (in Russian).
114. Ostachowicz B., Lankosz M., Tomik B., Adamek D., Wobrauschek P., Streli C., Kregsamer P. Analysis of some chosen elements of cerebrospinal fluid and serum in amyotrophic lateral sclerosis patients by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2006, vol. 61, pp. 1210–1213. doi: 10.1016/j.sab.2006.08.008
115. Hong N.T., Ha H.V. Application of EDXRF to the determination of lead and other trace elements in the body fluids of industrial workers in Vietnam. *X-Ray Spectrom.*, 1996, vol. 25, no. 1, pp. 3–14. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199601)25:1<3::AID-XRS115>3.0.CO;2-%23
116. Messerschmidt J., A. von Bohlen, F. Alt, R. Klockenkämper Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst*, 2000, vol. 125, pp. 397–399. doi: 10.1039/b000471p
117. Zarkadas Ch., Karydas A.G., Paradellis T. Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2001, vol. 56, pp. 2505–2511. doi: 10.1016/S0584-8547(01)00348-2
118. Abboud I.A. Concentration effect of trace metals in Jordanian patients of urinary calculi. *Environ. Geochem. Health*, 2008, vol. 30, pp. 11–20. doi: 10.1007/s10653-007-9103-3
119. Guimarães D., Carvalho M.L., Becker M., von Bohlen A., Gerales V., Rocha I., Santos J.P. Lead concentration in feces and urine of exposed rats by x-ray fluorescence and electrothermal atomic absorption spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 2012, vol. 41, no. 2, pp. 80–86. doi: 10.1002/xrs.2361
120. Kayalar H., Durmuşkahya C., Hortoğlu Z.S. Elemental Analysis of *Galium incanum* SM subsp *Centrale* Ehrend by X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Tropical J. of Pharm. Res.*, 2013, vol. 12, no. 6, pp. 1039–1043. doi: 10.4314/tjpr.v12i6.26
121. Mantuano A., Pickler A., Barroso R.C., de Almeida A.P., Braz D., Cardoso S.C., Gonzalez M.S., Figueiredo M.B., Garcia E.S., Azambuja P. Elemental changes in hemolymph and urine of *Rhodnius prolixus* induced by in-vivo exposure to mercury: A study using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2012, vol. 71–72, pp. 127–130. doi: 10.1016/j.sab.2012.05.009
122. Mikhailov I.F., Budreiko E.A., Baturin A.A., Shlyakhova N.V., Mikhailov A.I., Borisova S.S., Reshetnyak M.V., Galata D.I. [X-ray fluorescent analysis of traces of iodine in urine]. *Ukr. J. of Radiol.*, 2015, vol. XXIII, no. 3, pp. 38–41 (in Russian). doi: 10.3233/XST-16204
123. Jablan J., Inic S., Stosnach H., Hadziabdi M.O., Vujic L., Domijan A.-M. Level of minerals and trace elements in the urine of the participants of mountain ultra-marathon race. *J. of Trace Elem. in Med. and Biol.*, 2017, vol. 41, no. 1, pp. 54–59. doi: 10.1016/j.jtemb.2017.02.004
124. García-Rico L., Meza-Figueroa D., Gandolfi A.J., del Rivero C.I., Martínez-Cinco M.A., Meza-Montenegro M.M. Health Risk Assessment and Urinary Excretion of Children Exposed to Arsenic through Drinking Water and Soils in Sonora, Mexico. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2019, vol. 87, no. 1, pp. 9–21. doi: 10.1007/s12011-018-1347-5
125. Hoffer P.B., Jones W.B., Crawford R.B., Beck R., Gottschalk A. Fluorescent thyroid scanning: A new method of imaging the thyroid. *Radiology*, 1968, vol. 90, pp. 342–344. doi: 10.1148/90.2.342
126. Gronberg T., Sjöberg S., Almen T., Golman K., Mattsson S. Noninvasive estimation of kidney function by X-ray fluorescence analysis: elimination rate and clearance of contrast media injected for urography in man. *Invest Radiol.*, 1983, vol. 18, pp. 445–452.
127. Christofferson J.-O., Mattsson S. Polarised X-rays in XRF-analysis for improved in vivo detectability of cadmium in man. *Phys. Med. Biol.*, 1983, vol. 28, no. 10, pp. 1135–1144. doi: 10.1088/0031-9155/28/10/005

128. Chettle D.R., Scott M.C., Somervaille L.J. Lead in bone: sampling and quantitation using K x-rays excited by ^{109}Cd . *Environ. Health Perspect.*, 1991, vol. 91, pp. 49-55. doi: 10.1289/ehp.919149
129. Ahlgren L., Liden K., Mattsson S., Tejning S. X-ray fluorescence analysis of lead in human skeleton 'in vivo'. *Scand. J. Work, Environ. Health.*, 1976, vol. 2, no. 2, pp. 82-86. doi: 10.5271/sjweh.2815
130. Wielopolski L., Rosen J.F., Slatkin D.N., Vartsky D., Ellis K.J., Cohn S.H. Feasibility of noninvasive analysis of lead in the human tibia by soft x-ray fluorescence. *Med. Phys.*, 1983, vol. 10, no. 2, pp. 248-251. doi: 10.1118/1.595244
131. Somervaille L.J., Chettle D.R., Scott M.C. In vivo measurement of lead in bone using X-ray fluorescence. *Phys. Med. Biol.*, 1985, vol. 30, pp. 929-943. doi: 10.1088/0031-9155/30/9/005
132. Jonson R., Mattsson S., Unsgaard B. A method for in vivo analysis of platinum after chemotherapy with cisplatin. *Phys. Med. Biol.*, 1988, vol. 33, no. 7, pp. 847-857. doi: 10.1088/0031-9155/33/7/008
133. Scott J., Lillicrap S. ^{133}Xe for the x-ray fluorescence assessment of gold in vivo. *Phys. Med. Biol.*, 1988, vol. 33, no. 7, pp. 859-864.
134. Borjesson J., Barregård L., Sidlsten G., Schiitz A., Jonson R., Alpstén M., Mattsson S. In vivo XRF analysis of mercury: the relation between concentrations in the kidney and the urine. *Phys. Med. Biol.*, 1995, vol. 40, pp. 413-426. doi: 10.1088/0031-9155/40/3/006
135. O'Meara J.M., Chettle D.R., McNeill F.E., Webber C.E. The feasibility of measuring bone uranium concentrations in vivo using source excited K x-ray fluorescence. *Phys. Med. Biol.*, 1997, vol. 42, pp. 1109-1120.
136. Pejovic-Milic A., Stronach I.M., Györfy J., Webber C.E., Chettle D.R. Quantification of bone strontium levels in humans by in vivo x-ray fluorescence. *Med. Phys.*, 2004, vol. 31, pp. 528-538. doi: 10.1118/1.1644931
137. Estevam M., Appoloni C.R. Use of portable x-ray fluorescence (PXRF) in vivo as an alternative technique for the assessment of iron levels in patients with thalassemia and hemochromatosis. *Health physics*, 2013, vol. 104, no. 2, pp. 132-138. doi: 10.1097/HP.0b013e3182667721
138. Lord M., McNeill F., Gräfe J., Noseworthy M., Chettle D. A phantom-based feasibility study for detection of gadolinium in bone in-vivo using x-ray fluorescence. *Appl. Radiat. Isot.*, 2016, vol. 112, pp. 103-109. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.12.011
139. Ahlgren L., Mattsson S. An X-ray fluorescence technique for in vivo determination of lead concentration in a bone matrix. *Phys. Med. Biol.*, 1979, vol. 24, pp. 136-145.
140. Todd A.C., Chettle D.R. In vivo X-ray fluorescence of lead in bone: review and current issues. *Environ. Health Perspect.*, 1994, vol. 102, no. 2, pp. 172-177. doi: 10.1289/ehp.94102172
141. Börjesson J., Mattsson S. Toxicology In vivo X-Ray Fluorescence the Assessment of Heavy Metal Concentrations in Man. *Appl. Radiat. Isot.*, 1995, vol. 46, no. 6/7, pp. 571-576. doi: 10.1016/0969-8043(95)00093-3
142. Bradley D.A., Farquharson M.J. XRF and the in vivo evaluation of toxicological metals. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 4, pp. 270-274. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199907/08)28:4<270::AID-XRS350>3.0.CO;2-U
143. Bradley D.A., Kissel L., Pratt R.H. Elastic photon scattering and normalization of In Vivo XRF Analyses of Lead in Bone. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 5, pp. 339-341. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199909/10)28:5%3C339::AID-XRS363%3E3.0.CO;2-R
144. McNeill F.E., Stokes L., Chettle D.R., Kaye W.E. Factors affecting in vivo measurement precision and accuracy of ^{109}Cd K X-ray fluorescence measurements. *Phys. Med. Biol.*, 1999, vol. 44, pp. 2263-2274.
145. Zaichick V., Ovcharenko N., Zaichick S. In vivo energy dispersive X-ray fluorescence for measuring the content of essential and toxic trace elements in teeth. *Appl. Radiat. Isot.*, 1999, vol. 50, no. 2, pp. 283-293. doi: 10.1016/S0969-8043(97)10150-6
146. Kondrashov V.S., Rothenberg S.J. How to calculate lead concentration and concentration uncertainty in XRF in vivo bone lead analysis. *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, vol. 55, no. 6, pp. 799-803. doi: 10.1016/S0969-8043(01)00121-X
147. Lee S.H., Gardner R.P., Todd A.C. Preliminary studies on combining the K and L XRF methods for in vivo bone lead measurement. *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, vol. 54, no. 6, pp. 893-904. doi: 10.1016/S0969-8043(00)00350-X
148. Nie H., Chettle D., Stronach I., Arnold M., Huang S., McNeill F., O'Meara J. A study of MDL improvement for the in vivo measurement of lead in bone. *Nucl. Instrum. Meth.*, 2004, vol. 213B, pp. 579-583. doi: 10.1016/S0168-583X(03)01675-6
149. Chettle D.R. Three decades of in vivo x-ray fluorescence of lead in bone. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 5, pp. 446-450. doi: 10.1002/xrs.860
150. Ahmed N., Osika N.A., Wilson A.M., Fleming D.E.B. In vivo K-shell X-ray fluorescence bone lead measurements in young adults. *J. Environ. Monit.*, 2005, vol. 7, pp. 457-462. doi: 10.1039/B418385A
151. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Evaluation of geometries appropriate for ^{125}I in vivo bone strontium X-ray fluorescence measurement. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, 2006, vol. 269, no. 3, pp. 625-629. doi: 10.1007/s10967-006-0275-6
152. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Spectrometry methods for in vivo bone strontium measurements. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 42-50. doi: 10.1002/xrs.997
153. Nie H., Hu H., Chettle D.R. Application and methodology of in vivo K x-ray fluorescence of Pb in bone (impact of KXRF data in the epidemiology of lead toxicity, and consistency of the data generated by updated systems). *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 69-75. doi: 10.1002/xrs.992
154. Fleming D.E.B., Gherase M.R., Alexander K.M. A miniature X-ray tube approach to measuring lead in bone using L-XRF. *X-Ray Spectrom.*, 2011, vol. 40, no. 5, pp. 343-347. doi: 10.1002/xrs.1358
155. Moise H., Adachi J.D., Chettle D.R., Pejovic-Milic A. Monitoring bone strontium levels of an osteoporotic subject due to self-administration of strontium citrate with a novel diagnostic tool, in vivo XRF: A case study. *Bone*, 2012, vol. 51, no. 1, pp. 93-97. doi: 10.1016/j.bone.2012.04.008
156. Wohl G.R., Chettle D.R., Pejovic-Milic A., Druchok Ch., Webber C.E., Adachi J.D., Beattie K.A. Accumulation of bone strontium measured by in vivo XRF in rats supplemented with strontium citrate and strontium ranelate. *Bone*, 2013, vol. 52, no. 1, pp. 63-69. doi: 10.1016/j.bone.2012.09.002
157. Specht A.J., Weisskopf M., Nie L.H. Portable XRF technology to quantify Pb in bone in vivo. *J. Biomark*, 2014, 398032. doi: 10.1155/2014/398032
158. Lord M.L., McNeill F.E., Gräfe J.L., Galusha A.L., Parsons P.J., Noseworthy M.D., Howard L., Chettle D.R. Confirming improved detection of gadolinium in bone using in vivo XRF. *Appl. Radiat. and Isot.*, 2017, vol. 120, pp. 111-118. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.12.01
159. Chettle D.R., McNeill F.E. Elemental analysis in living human subjects using biomedical devices. *Physiol. Meas.*, 2019, vol. 40, no. 12, 12TR01. doi: 10.1088/1361-6579/ab6019
160. Gräfe J.L., McNeill F.E., Noseworthy M.D., Chettle D.R. Gadolinium detection via in vivo prompt gamma neutron acti-

- vation analysis following Gd-based contrast agent injection: a pilot study in 10 human participants. *Physiol. Meas.*, 2014, vol. 35, no. 9, pp. 1861-1872. doi: 10.1088/0967-3334/35/9/1861
161. Lord M.L., Chettle D.R., Gräfe J.L., Noseworthy M.D., McNeill F.E. Observed deposition of gadolinium in bone using a new non-invasive *in vivo* biomedical device: results of a small pilot feasibility study. *Radiology*, 2018, vol. 287, no. 1, pp. 96-103.
162. Chamberlain M., Gräfe J.L., Aslam, Byun S.H., Chettle D.R., Egden L.M., Webber C.E., McNeill F.E. In-vivo quantification of bone-fluorine by neutron activation analysis: a pilot study of hand-bone-fluorine levels in a Canadian population. *Physiol. Meas.*, 2012, vol. 33, no. 3, pp. 375-384. doi: 10.1088/0967-3334/33/3/375
163. Revenko A.G., Rodionova L.V., Petrova G.P., Khudonogova E.V., Anand K., Kitov B.I., Cherkashina T.Yu., Panteeva S.V. [X-ray fluorescence determination of the chemical composition of the femoral heads and ossificates]. *Teziy dokladov 3 Vserossiiskoi i VI Sibirskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu [Proc. 3rd All-Russian and VIth Conf. on XRF]*. Irkutsk, 1998, p. 85 (in Russian).
164. Pinheiro T., Carvalho M.L., Casaca C., Barreiros M.A., Cunha A.S., Chevallier P. Microprobe analysis of teeth by synchrotron radiation: environmental contamination. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 1999, vol. 158B, pp. 393-398. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00370-5
165. Carvalho M.L., Casaca C., Marques J.P., Pinheiro T., Cunha A.S. Human teeth elemental profiles measured by synchrotron X-ray fluorescence: dietary habits and environmental influence. *X-Ray Spectrom.*, 2001, vol. 30, no. 3, pp. 190-193. doi: 10.1002/xrs.487
166. Ubelaker D.H., Ward D.C., Braz V.S., Stewart J. The use of SEM/EDS analysis to distinguish dental and osseous tissue from other materials. *J. Forensic Sci.*, 2002, vol. 47, no. 5, pp. 940-943.
167. Preoteasa E.A., Ciorte C., Constantinescu B., Flueraşu D., Enescu S.-E., Pantelica D., Negoita F., Preoteasa E. Analysis of composites for restorative dentistry by PIXE, XRF and ERDA. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2002, vol. 189B, no. 1-4, pp. 426-430. doi: 10.1016/S0168-583X(01)01119-3
168. Carvalho M.L., Marques J.P., Brito J., Casaca C., Cunha A.S. Hg, Bi, Cu and Zn distribution in human teeth treated by dental amalgam measured by synchrotron microprobe. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2002, vol. 196B, no. 1-2, pp. 148-154. doi: 10.1016/S0168-583X(02)01280-6
169. Abraham J., Grenon M., Sanchez H.J., Perez C.A., Barrea R.A. Spectrochemical analysis of dental calculus by synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, 2002, vol. 74, no. 2, pp. 324-329. doi: 10.1021/ac0106389
170. Xie Z., Sun L., Long L., Zhang L., Kang S., Wu Z., Huang Y., Ju X. Analysis of the distribution of chemical elements in Adelie penguin bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Polar Biol.*, 2003, vol. 26, no. 3, pp. 171-177. doi: 10.1007/s00300-002-0466-8
171. Fleming D.E.B., Chettle D.R., McNeill F.E., Weedon A.G.P. Effects of measurement distance and source activity on the precision of X-ray fluorescence measurements of lead in a bone phantom. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2004, vol. 217B, no. 3, pp. 471-477. doi: 10.1016/j.nimb.2003.10.014
172. Ahmed N., Fleming D.E.B., O'Meara J.M. Monte Carlo investigations of distance-dependent effects on energy deposition in K-shell X-ray fluorescence bone lead measurement. *Phys. Med. Biol.*, 2004, vol. 49, pp. N267-N276.
173. Anjos M.J., Barroso R.C., Perez C.A., Braz D., Moreira S., Dias K.R.H.C., Lopes R.T. Elemental mapping of teeth using μ SRXRF. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2004, vol. 213B, pp. 569-573. doi: 10.1016/S0168-583X(03)01673-2
174. Perez C.A., Sanchez H.J., Barrea R.A., Grenon M., Abraham J. Microscopic X-ray fluorescence analysis of human dental calculus using synchrotron radiation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, pp. 392-397. doi: 10.1039/B211253A
175. Marques A.F., Marques J.P., Casaca C., Carvalho M.L. X-ray microprobe synchrotron radiation X-ray fluorescence application on human teeth of renal insufficiency patients. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, vol. 59, pp. 1675-1680. doi: 10.1016/j.sab.2004.07.017
176. Antunes A., Salvador V.L.R., Scapin M.A., de Rossi W., Zezell D.M. Nanosecond Nd:YAG laser on dental enamel: compositional analysis by X-ray fluorescence. *Laser Phys. Lett.*, 2005, vol. 2, no. 6, pp. 318-323.
177. Zoeger N., Wobrauschek P., Strelt C., Pepponi, Roschger P., Falkenberg G., Osterode W. Distribution of Pb and Zn in slices of human bone by synchrotron μ -XRF. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 2, pp. 140-143. doi: 10.1002/xrs.788
178. Carew S.E., Gastaldo J., H.A. Roels, O'Meara J.M., Chettle D.R. Development of a K-shell x-ray fluorescence measurement of cadmium in bone. *X-Ray Spectrom.*, 2005, vol. 34, no. 6, pp. 498-501. doi: 10.1002/xrs.870
179. Gerhardtsson L., Akantis A., Lundstrom N.-G., Nordberg G.F., Schutz A., Skerfving S. Lead concentrations in cortical and trabecular bones in deceased smelter workers. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2005, vol. 19, pp. 209-215. doi: 10.1016/j.jtemb.2005.06.004
180. Rodionova L.V., Revenko A.G., Shenderova E.A. [Spectral analysis of femoral heads and ossifications obtained during total hip arthroplasty in patients with deforming coxarthrosis]. *Palliativnaia meditsina i reabilitatsiia [Palliative Medicine and Rehabilitation]*, 2005, no. 2, pp. 82a-82 (in Russian).
181. Gonchar A.M., Kolmogorov U.P., Gladikh E.A., Shuvaeva O.V., Beisel N.F., Kolosova N.G. X-ray fluorescent analysis and atomic spectrometry for the bone's elemental composition determination. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2005, vol. 543A, no. 1, pp. 271-273. doi: 10.1016/j.nima.2005.01.239
182. Ahmed N., Fleming D.E.B., Wilkie D., O'Meara J.M. Effects of overlying soft tissue on X-ray fluorescence bone lead measurement uncertainty. *Radiat. Phys. and Chem.*, 2006, vol. 75, pp. 1-6. doi: 10.1016/j.radphyschem.2005.05.021
183. Oste L., Verberckmoes S.C., Behets G.J., Dams G., Bervoets A.R., Van Hoof V.O., Bohic S., Drakopoulos M., De Broe M.E., D'Haese P.C. Strontium incorporates at sites critical for bone mineralization in rats with renal failure. *X-Ray Spectrom.*, 2007, vol. 36, no. 1, pp. 42-49. doi: 10.1002/xrs.929
184. Ahmed N., Fleming D.E.B. Early experiences with the Mount Allison University four-detector X-ray fluorescence bone lead measurement system. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2007, vol. 263B, no. 1, pp. 32-35. doi: 10.1016/j.nimb.2007.04.133
185. Zhang Y.X., Investigation of elemental distribution in human femoral head by PIXE and SRXRF microprobe. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2007, vol. 260B, no. 1, pp. 178-183. doi: 10.1016/j.nimb.2007.02.013
186. Carvalho M.L., Marques A.F., Marques J.P., Casaca C. Evaluation of the diffusion of Mn, Fe, Ba and Pb in Middle Ages human teeth by synchrotron microprobe X-ray fluorescence. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2007, vol. 62, no. 6-7, pp. 702-706. doi: 10.1016/j.sab.2007.02.011
187. Zamburlini M., Pejovic-Milic A., Chettle D.R. Spectrometry methods for *in vivo* bone strontium measurements. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 42-50. doi: 10.1002/xrs.997
188. Zoeger N., Strelt C., Wobrauschek P., Jokubonis C., Pepponi G., Roschger P., Hofstaetter J., Berzlanovich A.,

- Wegrzynek D., Chinea-Cano E., Markowicz A., Simon R., Falkenberg G. Determination of the elemental distribution in human joint bones by SR micro XRF. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 3-11. doi: 10.1002/xrs.998
189. Carvalho M.L., Marques A.F. Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 32-36. doi: 10.1002/xrs.1006
190. Parsons P.J., Bellis D.J., Hetter K.M., Geraghty C., Berglind N.A., Ginde N.R., Mata P., Todd A.C. An interlaboratory comparison of bone lead measurements via K-shell x-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 1, pp. 76-83. doi: 10.1002/xrs.1004
191. Lima I., M.J. Anjos, M.L.F. Fleiuss, D. Rosenthal, R.T. Lopes Characterization of osteoporotic bone structures by bidimensional images through x-ray microfluorescence with synchrotron radiation. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 3, pp. 249-254. doi: 10.1002/xrs.986
192. Olivares M., Etxebarria N., Arana G., Castro K., Murelaga X., Berreteaga A. Multielement μ -ED-XRF analysis of vertebrate fossil bones. *X-Ray Spectrom.*, 2008, vol. 37, no. 4, pp. 293-297. doi: 10.1002/xrs.1023
193. Harris H.H., Vogt S., Eastgate H., Legnini D.G., Hornberger B., Cai Z., Lai B., Lay P.A. Migration of mercury from dental amalgam through human teeth. *J. Synchrotron Radiat.*, 2008, vol. 15, pp. 123-128. doi: 10.1107/S0909049507061468
194. Harris H.H., Vogt S., Eastgate H., Lay P.A. A link between copper and dental caries in human teeth identified by X-ray fluorescence elemental mapping. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2008, vol. 13, pp. 303-306. doi: 10.1107/S0909049507061468
195. Oprea C., Szalanski P.J., Gustova M.V., Oprea I.A., Buzguta V. XRF detection limits for dental tissues of human teeth. *Vacuum*, 2009, vol. 83, pp. S166-S168. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.04.017
196. Oprea C., Szalanski P.J., Gustova M.V., Oprea I.A., Buzguta V. Multivariate comparison of elemental concentrations in human teeth. *Appl. Radiat. Isot.*, 2009, vol. 67, no. 12, pp. 2142-2145. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.04.017
197. Zamburlini M., Campbell J.L., de Silveira G., Butler R., Pejović-Milić A., Chettle D.R. Strontium depth distribution in human bone measured by micro-PIXE. *X-Ray Spectrom.*, 2009, vol. 38, no. 4, pp. 271-277. doi: 10.1002/xrs.1157
198. Rao D.V., Swapna M., Cesareo R., Brunetti A., Akatsuka T., Yuasa T., Takeda T., Tromba G., Gigante G.E. Synchrotron-induced X-ray fluorescence from rat bone and lumber vertebra of different age groups. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2009, vol. 267B, no. 3, pp. 502-505. doi: 10.1016/j.nimb.2008.11.013
199. Rabionet M., Toque J.A., Ide-Ektessabi A. *In vitro* evaluation of osteoblast-like cells on hydroxyapatite-coated porous stainless steel implants by synchrotron radiation x-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2009, vol. 38, no. 4, pp. 278-282. doi: 10.1002/xrs.1164
200. Guerra C. de S., Gerlach R.F., Pinto N.G.V., Cardoso S.C., Moreira S., Almeida A.P., Peixoto I.T.A., Meloni C.H., Mota C.L., Oliveira L.F., Braz D., Barroso R.C. X-ray fluorescence with synchrotron radiation to element analysis of lead and calcium content of primary teeth. *Appl. Rad. and Isot.*, 2010, vol. 68, pp. 71-75. doi: 10.1016/j.apradiso.2009.08.005
201. Obeidat S., Al-Momani I., Haddad A., Yasein M.B. Combination of ICP-OES, XRF and XRD techniques for analysis of several dental ceramics and their identification using chemometrics. *J. Spectrosc.*, 2011, vol. 26, pp. 141-149. doi: 10.3233/SPE-2011-0521
202. Thomas D.B., Chinsamy A. Chemometric analysis of EDXRF measurements from fossil bone. *X-Ray Spectrom.*, 2011, vol. 40, no. 6, pp. 441-445. doi: 10.1002/xrs.1364
203. Gasperini F.M., Calasans-Maia M.D., Resende R.F.B., Granjeiro J.M., Rossi A.M., Lopes R.T., Lima I. Bone-nanohydroxyapatite spheres interface evaluation by synchrotron radiation X-ray microfluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2012, vol. 41, no. 1, pp. 6-11. doi: 10.1002/xrs.1376
204. Bellis D.J., Todd A.C., Parsons P.J. An interlaboratory comparison of bone lead measurements via K-shell X-ray fluorescence spectrometry: validation against inductively coupled plasma mass: spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, vol. 27, no. 4, pp. 595-603. doi: 10.1039/c2ja10369a
205. Swanston T., Varney T., Coulthard I., Feng R., Bewer B., Murphy R. Element localization in archaeological bone using synchrotron radiation X-ray fluorescence: identification of biogenic uptake. *J. Archaeol. Sci.*, 2012, vol. 39, no. 7, pp. 2409-2413. doi: 10.1016/j.jas.2012.01.041
206. Pemmer B., Roschger A., Wastl A., Hofstaetter J.G., Wobrauschek P., Simon R., Thaler H.W., Roschger P., Klaushofer K., Strelcić C. Spatial distribution of the trace elements zinc, strontium and lead in human bone tissue. *Bone*, 2013, vol. 57, pp. 184-193. doi: 10.1016/j.bone.2013.07.038
207. Kierdorf U., Stoffels D., Kierdorf H. Element concentrations and element ratios in antler and pedicle bone of yearling red deer (*Cervus elaphus*) stags—a quantitative X-ray fluorescence study. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2014, vol. 162, no. 1-3, pp. 124-133. doi: 10.1007/s12011-014-0154-x
208. Meizel-Lambert C.J., Schultz J.J., Sigman M.E. Chemical Differentiation of Osseous and Nonosseous Materials Using Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry and Multivariate Statistical Analysis. *J. Forensic Sci.*, 2015, vol. 60, pp. 1-8. doi: 10.1111/1556-4029.12868
209. Nganvongpanit K., Brown J.L., Buddhachat K., Somgird C., Thitaram C. Elemental analysis of Asian Elephant (*Elephas maximus*) teeth using X-ray fluorescence and a comparison to other species. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2016, vol. 170, pp. 94-105. doi: 10.1007/s12011-015-0445-x
210. McIver D.J., Van Leeuwen J.A., Knafla A.L., Campbell J.A., Alexander K.M., Gherase M.R., Guemsey J.R., Fleming D.E.B. Evaluation of a novel portable x-ray fluorescence screening tool for detection of arsenic exposure. *Physiol. Meas.*, 2015, vol. 36, pp. 2443-2459. doi: 10.1088/0967-3334/36/12/2443
211. Castro J., Godinho J., A.Mata, Silveira J.M., Pessanha S. Study of the effects of unsupervised over-the counter whitening products on dental enamel using micro-Raman and micro-EDXRF spectroscopies. *J. Raman Spectrosc.*, 2016, vol. 47, pp. 444-448. doi: 10.1364/OPEX. 14.000203
212. Cheung T.W., Law A.W.L., Ahmed R., Mak C.Y., Lau C. Assessment of bone calcium and phosphorus content using micro X-ray fluorescence spectrometry (μ -EDXRF): effects of long-term cadmium poisoning. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 6, pp. 339-343. doi: 10.1002/xrs.2710
213. Nganvongpanit K., Buddhachat K., Brown J.L. Comparison of Bone Tissue Elements Between Normal and Osteoarthritic Pelvic Bones in Dogs. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2016, vol. 171, pp. 344-353. doi: 10.1007/s12011-015-0556-4
214. Nganvongpanit K., Buddhachat K., Brown J.L., Klinhom S., Pitakamnop T., Mahakkanukrauh P. Preliminary Study to Test the Feasibility of Sex Identification of Human (*Homo sapiens*) Bones Based on Differences in Elemental Profiles Determined by Handheld X-ray Fluorescence. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2016, vol. 173, pp. 21-29. doi: 10.1007/s12011-016-0625-3
215. Zougrou I.M., Katsikini M., Pinakidou F., Brzezinskaya M., Papadopoulou L., Vlachos E., Tsoukala E., Paloura E.C. Characterization of fossil remains using XRF, XPS and XAFS spectroscopies. *J. of Phys. Conf. Series*, 2016, vol. 712, pp. 012090. doi: 10.1088/1742-6596/712/1/012090

216. Turyanskaya A., Rauwolf M., Grunewald T., Meischel M., Stanzi-Tschegg S., Leffler J., Wobrauschek P., Weinberg A., Lichtenegger H., Strelci C. pXRF elemental mapping of bioresorbable magnesium-based implants in bone. *Materials*, 2016, vol. 9, pp. 811. doi: 10.3390/ma9100811.
217. Specht A.J., Weisskopf M.G., Nie L.H. Theoretical modeling of a portable x-ray tube based KXRF system to measure lead in bone. *Physiol. Meas.*, 2017, vol. 38, pp. 575-585. doi: 10.1088/1361-6579/aa5efe
218. Strelci C., Rauwolf M., Turyanskaya A., Ingerle D., Wobrauschek P. Elemental imaging of trace elements in bone samples using micro and nano-X-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Radiat. and Isot.*, 2019, vol. 149, pp. 200-205. doi: 10.1016/j.apradiso.2019.04.033
219. Zeitz L., Lee R., Rothschild E.O. Element analysis in hair by x-ray fluorescence. *Anal. Biochem.*, 1969, vol. 31, pp. 123-132. doi: 10.1016/0003-2697(69)90249-8
220. Alfrey A.C., Nunnally L.L., Rudolf H., Smythe W.R. Medical Applications of a Small Sample X-ray Fluorescence System. *Adv. in X-ray Anal.*, 1976, vol. 19, pp. 497-510.
221. Jaklevic J.M., French W.R., Clarkson T.W., Greenwood M.R. X-ray Fluorescence Analysis Applied to Small Samples. *Adv. in X-ray Anal.*, 1978, vol. 21, pp. 171-185.
222. Toribara T.Y., Jackson D.A., French W.R., Thompson A.C., Jaklevic J.M. Nondestructive X-ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Trace Elements along a Single Strand of Hair. *Anal. Chem.*, 1982, vol. 54, pp. 1844-1849. doi: 10.1021/ac00248a043
223. Török Sz., Van Dyck P., Van Grieken R. Heterogeneity effects in direct x-ray fluorescence analysis of hair. *X-Ray Spectrom.*, 1984, vol. 13, no. 1, pp. 27-32. doi: 10.1002/xrs.1300130106
224. Tomić S., Lakatoš J., Valković V. Analysis of trace elements in hair of pregnant women using XRF spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1989, vol. 18, no. 2, pp. 73-76. doi: 10.1002/xrs.1300180208
225. Havranek E., Bumbalova A., Harangozo M. Contribution to the sample preparation in the radionuclide X-ray fluorescence analysis of hair. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 1989, vol. 135, no. 5, pp. 321-331. doi: 10.1007/BF02163425
226. Eltayeb M.A.H., Van Grieken R.E. Preconcentration and XRF-determination of heavy metals in hair from Sudanese populations. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, 1989, vol. 131, no. 2, pp. 331-342. doi: 10.1007/BF02060598
227. Kono K., Yoshida Y., Watanabe M., Watanabe H., Inoue S., Murao M., Doi K. Elemental analysis of hair among hydrofluoric acid exposed workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.*, 1990, vol. 62, pp. 85-88. doi: 10.1007/BF00397853
228. Chatterjee J., Mukherjee B.B., De K., Das A.K., Basu S.K. Trace Metal Levels of X-Ray Technicians' Blood and Hair. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 1994, vol. 46, pp. 211-227. doi: 10.1007/BF02789298
229. Bacsó J., Uzonyi I. Experimental investigation of heterogeneity effects in x-ray fluorescence analysis of hair. *X-Ray Spectrom.*, 1995, vol. 24, no. 2, pp. 52-57. doi: 10.1002/xrs.1300240206
230. Toribara T.Y. Information from Lateral Scans of Single Hairs by X-Ray Fluorescence. *Instrum. Sci. & Technol.*, 1995, vol. 23, no. 3, pp. 217-226. doi: 10.1080/10739149508015807
231. Raghavaiah C.V., Rao M.V.S.C., Murthy G.S.K., Varaprasad N.V.S., Rao P.V.R., Sastry D.L. Determination of Zinc in Human Head Hair Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1996, vol. 25, no. 3, pp. 123-124. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199605)25:3%3C123::AID-XRS147%3E3.0.CO;2-C
232. Man C.K., Zheng Y.H., Mak P.K. Hair analysis of spastic children in Hong Kong. *The Sci. of the Total Environ.*, 1996, vol. 191, pp. 291-295. doi: 10.1016/S0048-9697(96)05271-0
233. Carvalho M.L., Brito J., Barreiros M.A. Study of trace element concentrations in human tissues by EDXRF spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1998, vol. 27, no. 3, pp. 198-204. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199805/06)27:3%3C198::AID-XRS265%3E3.0.CO;2-B
234. Bolormaa O., Karpukova O.M., Rozova O.F., Polonnikova V.V., Reshetnik L.A., Smagunova A.N. X-ray spectral determination of zinc in hair. *J. Anal. Chim.*, 1998, vol. 53, no. 7, pp. 772-775.
235. Vazina A.A., Gerasimov V.S., Gorbunova N.P., Sergienko P.M., Shelestova V.M., Nesterikhin Yu., Baryshev V.B., Zolotarev V.K., Kulipanov G.N., Trunova V.A. Non-invasive methods for express analysis of biological objects based on elemental analysis using synchrotron radiation on hair samples from animals and patients. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 1998, vol. 405A, pp. 454-458. doi: 10.1016/S0168-9002(97)00172-1
236. Bolormaa O., Karpukova O.M., Gerbish Sh., Dorzh D., Smagunova A.N. [Development of a technique for X-ray fluorescence analysis of hair using a TXRF spectrometer]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 1999, vol. 3, no. 3, pp. 27-31 (in Russian).
237. Dombóvari J., Papp L., Uzonyi I., Borbely-Kiss I., Elekcs Z., Varga Z., Matyus J., Kakuk G. Study of cross-sectional and longitudinal distribution of some major and minor elements in the hair samples of haemodialysed patients with micro-PIXE. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, vol. 14, pp. 553-557. doi: 10.1039/A807030J
238. Kolmogorov Y., Kovaleva V., Gonchar A. Analysis of trace elements in scalp hair of healthy people, hyperplasia and breast cancer patients with XRF method. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2000, vol. 448A, no. 1-2, pp. 457-460. doi: 10.1016/S0168-9002(00)00236-9
239. Farkov P.M., Proydakova O.A., Shabanova E.V., Finkelstein A.L. [X-ray fluorescence determination of the content of certain elements in human hair]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2001, vol. 5, no. 1, pp. 86-89 (in Russian).
240. Dede Y., Erten H.N., Zararsiz A., Efe N. Determination of trace element levels in human scalp hair in occupationally exposed subjects by XRF. *Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, vol. 247, no. 2, pp. 393-397. doi: 10.1023/A:1006778223528
241. Toribara T.Y. Analysis of single hair by XRF discloses mercury intake. *Human Exp. Toxicol.*, 2001, vol. 20, pp. 185-188. doi: 10.1191/096032701678766813
242. Trunova V.A., Vazina A.A., Lanina N.F., Sergienko P.M., Kondratyev V.I. Correlation between element concentrations and x-ray diffraction patterns in hair. *X-Ray Spectrom.*, 2002, vol. 31, no. 4, pp. 314-318. doi.org/10.1002/xrs.576
243. Pavlinsky G.V., Smagunova A.N., Karpukova O.M., Bolormaa O., Dorzh D. Sources of errors in X-ray fluorescence analysis on spectrometers with total external reflection and their accounting by the method of internal standard. *J. Anal. Chim.*, 2002, vol. 57, no. 3, pp. 185-193. doi: 10.1023/A:1014427928483
244. Man C.K., Zheng Y.H. Analysis of trace elements in scalp hair of mentally retarded children. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, vol. 253, no. 3, pp. 375-377. doi: 10.1023/A:1020405100202
245. Trunova V., Parshina N., Kondratyev V. Determination of the distribution of trace elements in human hair as a function of the position on the head by SRXRF and TXRF. *J. Synchrotron Radiat.*, 2003, vol. 10, pp. 371-375. doi: 10.1107/S0909049503009154
246. Ali M., Tarafdar S.A. Arsenic in drinking water and in scalp hair by EDXRF: A major recent health hazard in Ban-

- gladesh. J. Radioanal. Nucl. Chem., 2003, vol. 256, no. 2, pp. 297–305. <https://doi.org/10.1023/A:1023997620268>
247. Bertrand L., Doucet J., Simionovici A., Tsoucaris G., Walter P. Lead-revealed lipid organization in human hair. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2003, vol. 1620, pp. 218–224. doi: 10.1016/S0304-4165(02)00538-X
248. Charles M.J., Reddy S.B., Raju G.J.N., Kumar M.R., Seetharamireddy B., Rao B.M., Reddy T.S., Murty G.A.V.R., Ramakrishna Y., Vijayan V., Ramani A. Effect of radiation therapy on trace elemental concentrations of hair samples of cervical cancer patients - PIXE technique. *X-Ray Spectrom.*, 2004, vol. 33, no. 6, pp. 410–413. doi: 10.1002/xrs.739
249. Martin R.R., Kempson I.M., Naftel S.J., Skinner W.M. Preliminary synchrotron analysis of lead in hair from a lead smelter worker. *Chemosphere*, 2005, vol. 58, pp. 1385–1390. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.087
250. Kempson I.M., Skinner W.M., Kirkbride K.P. Advanced Analysis of Metal Distributions in Human Hair. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, vol. 40, pp. 3423–3428. doi: 10.1021/es052158v
251. Chevallier P., Ricordel I., Meyer G. Trace element determination in hair by synchrotron x-ray fluorescence analysis: application to the hair of Napoleon I. *X-Ray Spectrom.*, 2006, vol. 35, no. 2, pp. 125–130. doi: 10.1002/xrs.878
252. Khuder A., Bakir M.A., Karjou J., Sawan M.Kh. XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2007, vol. 273, no. 2, pp. 435–442. doi: 10.1007/s10967-007-6869-9
253. Bode P., M.I.M.S. Bueno, Bortoleto G.G., Hoffmann G., van den Ingh T.S.G.A.M., Rothuizen J. Neutron activation analysis and X-ray Rayleigh and Raman scattering of hair and nail clippings as noninvasive bioindicators for Cu liver status in Labrador Retrievers. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, vol. 390, pp.1653–1658. doi: 10.1007/s00216-008-1873-7
254. Khuder A., Bakir M.A., Hasan R., Mohammad A. Determination of nickel, copper, zinc and lead in human scalp hair in Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-ray fluorescence. *Environ. Monit. Assess.*, 2008, vol. 143, pp. 67–74. doi: 10.1007/s10661-007-9958-x
255. Tong Y., Sun H., Luo Q., Feng J., Liu X., Liang F. Yan F., Yang K., Yu X., Li Y., Chen J. Study of Lead Level During Pregnancy by Application of Synchrotron Radiation Micro XRF. *Biol. Tr. Elem. Res.*, 2011, vol. 142, pp. 380–387. doi: 10.1007/s12011-010-8805-z
256. Savchenko T.I., Chankina O.V., Bogatov A.V., Koutzenogii K.P. SR XRF Used to Establish Pedigree and Species Differences in the Elements Accumulated in the Hair of Aurochs and Valuable Strains of Cattle Endemic to the Altai Mountains. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*, 2013, vol. 77, no. 2, pp. 172–175. doi: 10.3103/S1062873813020317
257. Castro Ma.C.R., Andreano V., Custo G., Vázquez C. Potentialities of total reflection X-ray fluorescence spectrometry in environmental contamination: Hair of owned dogs as sentinel of arsenic exposure. *Microchemical J.*, 2013, vol. 110, pp. 402–406. doi: 10.1016/j.microc.2013.05.009
258. Vázquez C., Palacios O., Boeykens S., Parra L. M. Marcó. Domestic dog hair samples as biomarkers of arsenic contamination. *X-Ray Spectrom.*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 220–223. doi: 10.1002/xrs.2487
259. Md Khudzari J., Wagiran H., Hossain I., Ibrahim N. Screening heavy metals levels in hair of sanitation workers by X-ray fluorescence analysis. *J. of Environ. Rad.*, 2013, vol. 115, pp. 1e5. doi: 10.1016/j.jenvrad.2012.05.013
260. Aldroobi K.S.A., Shukri A., Bauk S., Munem E.M.A., Abuarra Ali.M.A. Determination of arsenic and mercury level in scalp hair from a selected population in Penang, Malaysia using XRF technique. *Radiat. Phys. and Chem.*, 2013, vol. 91, pp. 9–14. doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.06.004
261. Narvaez C.A.T., Alcazar S.F., Zamora F.G.B., Castro J.C., Lauracia I.L., Tola H.M., Peralta E.M., Gosalvez A.O.M., Bolanos L.E.R., Avila G.M.R. X-Ray Fluorescence to Determine Zn in Bolivian Children using Hair Samples. *Nuclear Data Sheets*, 2014, vol. 120, no. 6, pp. 258–260. doi: 10.1016/j.nds.2014.07.061
262. Pessanha S., Carvalho M., Carvalho M.L., Dias A. Quantitative analysis of human remains from 18th–19th centuries using X-ray fluorescence techniques: The mysterious high content of mercury in hair. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2016, vol. 33, pp. 26–30. doi: 10.1016/j.jtemb.2015.08.004
263. Manceau A., Enescu M., Simionovici A., Lanson M., Gonzalez-Rey M., Rovezzi M., Tucoulou R., Glatzel P., Nagy K.L., Bourdineaud J.-P. Chemical Forms of Mercury in Human Hair Reveal Sources of Exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, pp. 10721–10729. doi: 10.1021/acs.est.6b03468
264. Zvereva V.V., Trunova V.A., Sorokoletov D.S., Polosmak N.V. Mercury in archeological hair samples from Xiongnu burials (Noin-Ula, Mongolia): SR XRF and CXRM analysis. *X-Ray Spectrom.*, 2017, vol. 46, no. 6, pp. 563–568. doi: 10.1002/xrs.2798
265. Trunova V.A., Brenner N.V., Zvereva V.V. Investigation of the Content and of the Distribution of Chemical Elements in Human Nails by SRXRF. *Toxicol. Mechan. and Meth.*, 2009, vol. 19, pp. 1–18. doi: 10.1080/15376510801891310
266. Roy C.W., Gherase M.R., Fleming D.E.B. Simultaneous assessment of arsenic and selenium in human nail phantoms using a portable x-ray tube and a detector. *Phys. Med. Biol.*, 2010, vol. 55, pp. N151–N159. doi: 10.1088/0031-9155/55/6/N02
267. Pearce D.C., Dowling K., Gerson A.R., Sim M.R., Sutton S.R., Newville M., Russell R., McOrist G. Arsenic microdistribution and speciation in toenail clippings of children living in a historic gold mining area. *Sci. of the Total Environ.*, 2010, vol. 408, pp. 2590–2599. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.12.039
268. Gherase M.R., Fleming D.E. A calibration method for proposed XRF measurements of arsenic and selenium in nail clippings. *Phys. Med. Biol.*, 2011, vol. 56, no. 20, pp. N215–N225. doi: 10.1088/0031-9155/56/20/N01
269. Pineda-Vargas C.A., Mars J.A., Gihwala D. Elemental concentration distribution in human fingernails – A 3D study. *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res.*, 2012, vol. 273B, no. 2, pp. 153–156. doi: 10.1016/j.nimb.2011.07.063
270. Fleming D.E.B., Gherase M.R., Anthonisen M. Calibrations for measurement of manganese and zinc in nail clippings using portable XRF. *X-Ray Spectrom.*, 2013, vol. 42, no. 4, pp. 299–302. doi: 10.1002/xrs.2474
271. Gherase M.R., Desouza E.D., Farquharson M.J., McNeill F.E., Chang-Yong K., Fleming D.E.B. X-ray fluorescence measurements of arsenic micro-distribution in human nail clippings using synchrotron radiation. *Physiol. Meas.*, 2013, vol. 34, pp. 1163–1177. doi: 10.1088/0967-3334/34/9/1163
272. Shimamoto G.G., Terra J., Bueno M.I.M.S. Use of Portable X-ray Fluorescence to Discriminate Brands of Nail Polishes: a Potential Forensic Tool. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2013, vol. 24, no. 5, pp. 731–735. doi: 10.5935/0103-5053.20130093
273. Fleming D.E., Nader M.N., Foran K.A., Groskopf C., Reno M.C., Ware C.S., Tehrani M., Guimarães D., Parsons P.J. Assessing arsenic and selenium in a single nail clipping using portable X-ray fluorescence. *Appl. Radiat. Isot.*, 2017, vol. 120, pp. 1–6. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.11.015
274. Fleming D.E., Ware C.S. Portable x-ray fluorescence for the analysis of chromium in nail and nail clippings. *Appl. Radiat. Isot.*, 2017, vol. 121, pp. 91–95. doi: 10.1016/j.apradiso.2016.12.023

275. Specht A.J., Kponee K., Nkpaa K.W., Balcom P.H., Weuve J., Nie L.H., Weisskopf M.G. Validation of x-ray fluorescence measurements of metals in toenail clippings against inductively coupled plasma mass spectrometry in a Nigerian population. *Physiol. Meas.*, 2018, vol. 39, no. 8, 085007. doi: 10.1088/1361-6579/aad947
276. Fleming D.E.B., Crook S.L., Evans C.T., Nader M.N., Atia M., Hicks J.M.T., Sweeney E., McFarlane C.R., Kim J.S., Keltie E., Adishes A. Portable X-ray fluorescence of zinc applied to human toenail clippings. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2020, vol. 62, 126603. doi: 10.1016/j.jtemb.2020.126603
277. Farquharson M.I.J., Bradley D.A. The feasibility of a sensitive low-dose method for the *in vivo* evaluation of Fe in skin using K-shell x-ray fluorescence (XRF). *Phys. Med. Biol.*, 1999, vol. 44, pp. 955–965. doi: 10.1088/0031-9155/44/4/011
278. Bradley D.A., Farquharson M.J. X-ray fluorescence and the *in vivo* evaluation of Fe, Cu and Zn in skin. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2000, vol. 244, no. 1, pp. 213–217. doi: 10.1023/A:1006757424682
279. Graham S.A., O'Meara J.M. The feasibility of measuring silver concentrations *in vivo* with x-ray fluorescence. *Phys. Med. Biol.*, 2004, vol. 49, pp. N259–N266. doi: 10.1088/0031-9155/49/15/N01
280. Pinheiro T., Barreiros A., Alves L.C., Neres M., Fleming R., Silva J.N., Filipe P., Silva R. Changes of iron concentrations in skin and plasma of patients with hemochromatosis along therapy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2009, vol. 281, pp. 161–164. doi: 10.1007/s10967-009-0125-4
281. Gherase M.R., Fleming D. Optimal K XRF detection geometry of arsenic in skin using an extended fundamental parameter method. *X-Ray Spectrom.*, 2009, vol. 38, no. 6, pp. 513–518. doi: 10.1002/xrs.1208
282. Desouza E.D., Atiya I.A., Al-Ebraheem A., Wainman B.C., Fleming D.E.B., McNeill F.E., Farquharson M.J. Characterization of the depth distribution of Ca, Fe and Zn in skin samples, using synchrotron micro-x-ray fluorescence (SR-XRF) to help quantify *in-vivo* measurements of elements in the skin. *Appl. Radiat. Isot.*, 2013, vol. 77, pp. 68–75. doi: 10.1016/j.apradiso.2013.02.019
283. Soares J.C.A.C.R., Canellas C.G.L., Anjos M.J., Lopes R.T. Multielemental analysis of samples from patients with dermatological pathologies using synchrotron radiation. *Radiat. Phys. and Chem.*, 2014, vol. 95, pp. 317–319. doi: 10.1016/j.radphyschem.2013.04.032
284. Al-Ebraheem A., Dao E., Desouza E., Li C., Wainman B.C., McNeill F.E., Farquharson M.J. Effect of sample preparation techniques on the concentrations and distributions of elements in biological tissues using μ SRXRF: a comparative study. *Physiol. Meas.*, 2015, vol. 36, pp. N51–60. doi: 10.1088/0967-3334/36/3/N51
285. Shehab H., Desouza E.D., O'Meara J., Pejović-Milić A., Chettle D.R., Fleming D.E.B., McNeill F.E. Feasibility of measuring arsenic and selenium in human skin using *in vivo* x-ray fluorescence (XRF) - a comparison of methods. *Physiol. Meas.*, 2016, vol. 37, pp. 145–161. doi: 10.1088/0967-3334/37/1/14
286. Dao E., Zeller M.P., Wainman B.C., Farquharson M.J. Feasibility of the use of a handheld XRF analyzer to measure skin iron to monitor iron levels in critical organs. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2018, vol. 50, pp. 305–311. doi: 10.1016/j.jtemb.2018.07.024
287. Nomura S., Ninomiya T., Taniguchi K., Ikeda S. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometry to drug analysis. *Adv. in X-Ray Anal.*, 1992, vol. 35, pp. 969–974.
288. Wagner M., Rostam-Khani P., Wittershagen A., Rittmeyer C., Hoffmann H., Application of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) to trace element determination in pharmaceutical substances. *Pharmazie*, 1996, vol. 51, pp. 865–868. doi: pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php? action=getRecordDetail&idt=2492452
289. Wagner M., Rostam-Khani P., Wittershagen A., Rittmeyer C., Kolbesen B.O., Hoffmann H. Trace element determination in drugs by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, vol. 52, no. 7, pp. 961–965. doi: 10.1016/S0584-8547(96)01624-2
290. MacLean-McDavitt D.S., Robertson J.D., Jay M. Monitoring the *in Vivo* Delivery of Proteins from Carbomer Hydrogels by X-Ray Fluorescence. *Pharm. Res.*, 2003, vol. 20, no. 3, pp. 435–441. doi: 10.1023/A:1022612422769
291. Zucchi O.L.A.D., Schiavetto I.A., Salvador M.J., Moreira S. SRTXRF Analysis in Different Pharmaceutical Forms of Diclofenac Sodium. *Instrum. Sci. and Technol.*, 2005, vol. 33, pp. 215–227. doi: 10.1081/CI-200048078
292. Miller T.C., Havrilla G.J. Elemental imaging for pharmaceutical tablets formulation analysis by micro X-ray fluorescence. *Adv. in X-ray Anal.*, 2005, vol. 48, pp. 274–283.
293. Mahawatte P., Dissanayaka K.R., Hewamanna R. Elemental concentrations of some Ayurvedic drugs using energy dispersive XRF. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem.*, 2006, vol. 270, no. 3, pp. 657–660. doi: 10.1007/s10967-006-0444-7
294. Viquez O.M., Lai B., Ahn J.H., Does M.D., Valentine H.L., Valentine W.M. N,N-diethyldithiocarbamate promotes oxidative stress prior to myelin structural changes and increases myelin copper content. *Toxicol. and Appl. Pharm.*, 2009, vol. 239, pp. 71–79. doi: 10.1016/j.taap.2009.05.017
295. Marguí E., Van Meel K., Van Grieken R., Fontàs C., Hidalgo M., Queralt I. Method for the determination of Pd-catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of high-energy polarized-beam energy dispersive X-ray fluorescence. *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, pp. 1404–1410. doi: 10.1021/ac8021373
296. Marguí E., Fontàs C., Buendía A., Hidalgo M., Queralt I. Determination of metal residues in active pharmaceutical ingredients according to European current legislation by using X-ray fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, vol. 24, no. 7, pp. 1253–1257. doi: 10.1039/b904064a
297. Novikova N.N., Zheludeva S.I., Koval'chuk M.V., Stepina N.D., Erko A.I., Yur'ev E.A. Investigation of Molecular Mechanisms of Action of Chelating Drugs on Protein–Lipid Model Membranes by X-Ray Fluorescence. *Crystallogr. Rep.*, 2009, vol. 54, no. 7, pp. 1208–1213. doi: 10.1134/S1063774509070128
298. Punshon T., Guerinot M.L., Lanzirotti A. Using synchrotron X-ray fluorescence microprobes in the study of metal homeostasis in plants. *Ann. Bot.*, 2009, vol. 103, no. 3, pp. 665–672. doi: 10.1093/aob/mcn264
299. Borgese L., Zacco A., Bontempi E., Pellegatta M., Vigna L., Patrini L., L. Riboldi, Rubino F.M., Depero L.E. Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2010, vol. 52, pp. 787–790. doi: 10.1016/j.jpba.2010.02.030
300. Arzhantsev S., Li X., Kauffman J.F. Rapid Limit Tests for Metal Impurities in Pharmaceutical Materials by X-ray Fluorescence Spectroscopy Using Wavelet Transform Filtering. *Anal. Chem.*, 2011, vol. 83, pp. 1061–1068. doi: 10.1021/ac1028598
301. Romão W., Lalli P.M., Franco M.F., Sanvido G., Schwab N.V., Lanaro R., Costa J.L., Sabino B.D., Bueno M.I.M.S., de Sa G., R.J. Daroda, Souza V., Eberlin M.N. Chemical profile of meta-chlorophenylpiperazine (m-CPP) in ecstasy tablets by easy ambient sonic-spray ionization, X-ray fluorescence, ion mobility mass spectrometry, and NMR. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, vol. 400, pp. 2685–2686. doi: 10.1007/s00216-011-4883-9

302. Pajchel L., Nykiel P., Kolodziejski W. Elemental and structural analysis of silicon forms in herbal drugs using silicon-29 MAS NMR and WD-XRF spectroscopic methods. *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 2011, vol. 56, pp. 846–850. doi: 10.1016/j.jpba.2011.06.024
303. Mazel V., Reiche I., Busignies V., Walter P., Tchoreloff P. Confocal micro-X-ray fluorescence as a new tool for the non-destructive study of the elemental distribution in pharmaceutical tablets. *Talanta*, 2011, vol. 85, pp. 556–561. doi: 10.1016/j.talanta.2011.04.027
304. Al-Omari S. Determination of essential and toxic trace elements in ten herbal medicines using energy-dispersive XRF analysis. *X-Ray Spectrom.*, 2011, vol. 40, no. 1, pp. 31–36. doi: 10.1002/xrs.1288
305. Goncalves L.M.L., Costa I.M., Brito J.A.A. Assessment of metal elements in final drug products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Methods*, 2011, vol. 3, pp. 1468–1470.
306. Meyer A., Grotefend S., Gross A., Wätzig H., Ott I. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the quantification of gold and platinum metallodrugs: determination of recovery rates and precision in the ppb concentration range. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2012, vol. 70, pp. 713–717. doi: 10.1016/j.jpba.2012.07.019
307. Ortiz R.S., Mariotti K.C., N.V. Schwab, G.P. Sabin, W.F.C. Rochad, E.V.R. de Castro, R.P. Limberger, P. Mayorga, M.I.M.S. Bueno, W. Romão Fingerprinting of sildenafil citrate and tadalafil tablets in pharmaceutical formulations via X-ray fluorescence (XRF) spectrometry. *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 2012, vol. 58, pp. 7–11. doi: 10.1016/j.jpba.2011.09.005
308. Antosz F.J., Xiang Y., Diaz A.R., Jensen A.J. The use of total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) for the determination of metals in the pharmaceutical industry. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2012, vol. 62, pp. 17–22. doi: 10.1016/j.jpba.2011.12.020
309. Shaw B.J., Semin D.J., Rider M.E., Beebe M.R. Applicability of total reflection (TXRF) as a screening platform for pharmaceutical inorganic impurity analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2012, vol. 63, pp. 151–159. doi: 10.1016/j.jpba.2012.01.037
310. Marguá E., Queralt I., Hidalgo M. Determination of platinum group metal catalyst residues in active pharmaceutical ingredients by means of total reflection X-ray spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2013, vol. 86, pp. 50–54. doi: 10.1016/j.sab.2013.05.024
311. Yin L.H., Li J.Q., Chen J.Q., Wang J., Zhang X.B., Yang M., Zhu L., Zhao Y., Xiao X.Y., Jin S.H. Falsified lamivudine/zidovudine/nevirapine tablets: rapid identification using X-ray fluorescence technique. *WHO Drug Inform.*, 2013, vol. 27, no. 3, pp. 213–217.
312. Zinoviev E.V., Alov N.V., Apchel A.V., Vasilyeva A.G., Yakimov D.K. The effectiveness of antiseptic solutions in the treatment of dermal burns. *Vestnik rossiiskoi voenno-meditsinskoi akademii [Bull. of the Russ. Milit. Med. Acad.]*, 2014, vol. 4, no. 48, pp. 173–181 (in Russian).
313. Mikusova V., Lukacovicova O., Havranek E., Mikus P. Radionuclide X-ray fluorescence analysis of selected elements in drug samples with 8-hydroxyquinoline preconcentration. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2014, vol. 299, pp. 1645–1652. doi: 10.1007/s10967-013-2857-4
314. Monogarova O.V., Polikarpova P.D. [X-Ray Fluorescence Determination of Bismuth in the Drugs “De-Nol” and “Vikalin”]. *Vestn. Mosk. Univ. Khimia [Moscow University Bulletin, Chemistry]*, 2015, vol. 56, no. 2, pp. 70–74 (in Russian). doi: 10.3103/S0027131415020078
315. Balaram V. Recent advances in the determination of elemental impurities in pharmaceuticals – Status, challenges and moving frontiers. *Trends Anal. Chem.*, 2016, vol. 80, pp. 83–95. doi: 10.1016/j.trac.2016.02.001
316. Palacio C., Jaramillo D., Correa S., Arroyave M. Study of the suitability of a commercial hydroxyapatite powder to obtain sintered compacts for medical applications. *J. of Phys.: Conf. Series*, 2017, vol. 850, 012021. doi: 10.1088/1742-6596/850/1/012021
317. Sundararajan B., Kumari B.D.R. Novel synthesis of gold nanoparticles using *Artemisia vulgaris* L. leaf extract and their efficacy of larvicidal activity against dengue fever vector *Aedes aegypti* L., *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 2017, vol. 43, pp. 187–196. doi: 10.1016/j.jtemb.2017.03.008
318. Hindelang F., Roggo Y., Zurbach R. Forensic investigation in the pharmaceutical industry: identification procedure of visible particles in (drug) solutions and different containers by combining vibrational and X-ray spectroscopic techniques. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2018, vol. 148, pp. 334–349. doi: 10.1016/j.jpba.2017.10.015
319. P. Kikongi, C. Fauteux-Lefebvre, J. Salvas, R. Gosselin Detecting trace levels of heavy metals in pharmaceutical raw materials with wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and curve-fitting regression. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2018, vol. 147B, pp. 59–70. doi: 10.1016/j.sab.2018.05.011
320. Pollakowski-Herrmann B., Hornemann A., Giovannozzi A.M., Green F., Gunning P., Portesi C., Rossi A., Seim C., Steven R., Tyler B., Beckhoff B. A calibration procedure for a traceable contamination analysis on medical devices by combined X-ray spectrometry and ambient spectroscopic techniques. *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 2018, vol. 150, pp. 308–317. doi: 10.1016/j.jpba.2017.12.007
321. Soares F., Anzanello M.J., Fogliatto F.S., Ortiz R.S., Mariotti K.C., Ferrao M.F. Enhancing counterfeit and illicit medicines grouping via feature selection and X-ray fluorescence spectrometry. *J. of Pharm. and Biomed. Anal.*, 2019, vol. 174, pp. 198–205. doi: 10.1016/j.jpba.2019.05.064
322. Rebiere H., Kermaïdic A., Ghyselinck C., Brenier C. Inorganic analysis of falsified medical products using X-ray fluorescence spectroscopy and chemometrics. *Talanta*, 2019, vol. 195, pp. 490–499. doi: 10.1016/j.talanta.2018.11.051
323. Dégardin K., Jamet M., Guillemain A., Mohn T. Authentication of pharmaceutical vials. *Talanta*, 2019, vol. 198, pp. 487–500. doi: 10.1016/j.talanta.2019.01.121
324. Haswell S.J., Walmsley A.D. Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees using total reflection X-ray fluorescence analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, vol. 13, pp. 131–134. doi: 10.1039/A705317G.
325. Pashkova G.V., Gunicheva T.N. [Determination of the content of macro- and microelements in dried milk powder by X-ray fluorescence method]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2006, vol. 10, no. 3–4, pp. 313–320 (in Russian)
326. Pashkova G.V. X-ray fluorescence determination of element contents in milk and dairy products. *Food Anal. Methods*, 2009, vol. 2, pp. 303–310.
327. Pashkova G.V. [X-ray fluorescence analysis of milk and products based on it]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2010, vol. 14, no. 1, pp. 4–15 (in Russian). doi: 10.1007/s12161-009-9080-5
328. De La Calle I., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I., Bendicho C. Fast method for multielemental analysis of plants and discrimination according to the anatomical part by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Food Chem.*, 2013, vol. 138, pp. 234–241. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.09.105
329. Revenko A.G. X-ray fluorescence analysis of food products: its present and future. *Abstr. Eur. Conf. on X-Ray Spectrom., Bologna, Italy*, 2014, p. 82.

330. Revenko A.G., Khudonogova E.V. [X-ray fluorescence analysis of food]. *Tezisy dokladov 8 Vserossiiskoi konferentsii po rentgenospektral'nomu analizu* [Proc. 8th All-Russian Conf. on XRF]. Irkutsk, 2014, p. 107 (in Russian).
331. Borgese L., Bilo F., Bontempi E., Seralessandri L., Cinosi A., Siviero G., Depero L.E. Total reflection X-ray fluorescence as a tool for food screening. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2015, vol. 113, pp. 1–15. doi: 10.1051/metrology/201310010
332. Pashkova G.V., Revenko A.G. A Review of Application of Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry to Water Analysis. *Appl. Spectr. Rev.*, 2015, vol. 50, no. 6, pp. 443–473. doi: 10.1080/05704928.2015.1010205
333. Pashkova G.V., Smagunova A.N., Finkelstein A.L. X-ray fluorescence analysis of milk and dairy products: A review. *Trends in Anal. Chem.*, 2018, vol. 106, pp. 183–189. doi: 10.1016/j.trac.2018.06.014
334. Revenko A.G., Sharykina D.S. [The application of X-ray fluorescence analysis to research the chemical compositions of tea and coffee samples]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 6–23 (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2019.23.1.015
335. Zuzaan P., Revenko A.G., Petrova G.P., Dalkhsuren B., Gerbish Sh., Gracheva E.A. Application of the X-ray spectral method for the analysis of the chemical composition of natural materials of the Khubsugul region. In the book: *Natural conditions and resources of some regions of the Mongolian People's Republic. Ulan Bator*, 1980, pp. 63–64.
336. Khan A.H., Ali M., Biaswas S.K., Hadi D.A. Trace elements in marine fish from the Bay of Bengal. *Sci. of The Tot. Environ.*, 1987, vol. 61, pp. 121–130. doi: 10.1016/0048-9697(87)90362-7
337. Khan A.H., Tarafdar S.A., Ali M., Biaswas S.K., Akhter S., Saha D.K., Islam A., Billah M., Hadi D.A., Maroof F.B.A. The status of trace and minor elements in some Bangladeshi foodstuffs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1989, vol. 134, no. 2, pp. 367–381. doi: 10.1007/BF02278274
338. Farkov P.M., Finkelshtein A.L. [Determination of element contents in Baikal fish samples by X-ray fluorescence spectrometry]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2002, vol. 6, no. 4, pp. 485–488 (in Russian)
339. Farkov P.M., Il'icheva L.N., Finkelstein A.L. X-ray Fluorescence Determination of Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Fish and Plant Samples. *J. of Anal. Chem.*, 2005, vol. 60, no. 5, pp. 426–430. doi: 10.1007/s10809-005-0113-y
340. Carvalho M.L., Santiago S., Nunes M.L. Assessment of the essential element and heavy metal content of edible fish muscle. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, pp. 426–432. doi: 10.1007/s00216-004-3005-3
341. Mohapatra A., Rautray T.R., Vijayan V., Mohanty R.K., Dey S.K. Trace elemental characterization of some food crustacean tissue samples by EDXRF technique. *Aquaculture*, 2007, vol. 270, pp. 552–558. doi: 10.1016/j.aquaculture.2007.04.023
342. Mages M., Bandow N., Küster E., Brack W., von Tümpling W. Zinc and cadmium accumulation in single zebrafish (*Danio rerio*) embryos—A total reflection X-ray fluorescence spectrometry application. *Spectrochim. Acta, Part B*, 2008, vol. 63, no. 12, pp. 1443–1449. doi: 10.1016/j.sab.2008.10.015
343. Barrento S., Marques A., Teixeira B., Vaz-Pires P., Carvalho M.L., Nunes M.L. Essential elements and contaminants in edible tissues of European and American lobsters. *Food Chem.*, 2008, vol. 111, pp. 862–867. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.04.063
344. Terra B.F., Araújo F.G., Calza C.F., Lopes R.T., Teixeira T.P. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. *Water Air Soil Pollut.*, 2008, vol. 187, pp. 275–284. doi: 10.1007/s11270-007-9515-9
345. Rao D.V., Swapna M., Cesareo R., Brunetti A., Akatsuka T., Yuasa T., Takeda T., Gigante G.E. Investigation of the distribution of elements in snail shell with the use of synchrotron-based, micro-beam X-ray fluorescence spectrometry. *J. of Tr. Elem. in Med. and Biol.*, 2009, vol. 23, no. 4, pp. 251–257. doi: 10.1088/0031-8949/85/03/035805
346. Sabatini S.E., Juarez A.B., Eppis M.R., Bianchi L., Luquet C.M., de Molina M.C.R. Oxidative stress and antioxidant defenses in two green microalgae exposed to copper. *Ecotoxicol. and Environ. Safety*, 2009, vol. 72, pp. 1200–1206. doi: 10.1016/j.ecoenv.2009.01.003
347. Gunicheva T. N., Vasilieva I. E. [Study of the distribution of elements in the material of a standard sample of the composition of the muscle tissue of the Baikal perch BOK-2 by the method of X-ray fluorescence analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2012, vol. 16, no. 3, pp. 318–324 (in Russian)
348. Moraes P.M., Santos F.A., Padilha C.C.F., Vieira J.C.S., Zara L.F., Padilha P.M. A Preliminary and Qualitative Metalomics Study of Mercury in the Muscle of Fish from Amazonas, Brazil. *Biol. Trace Elem. Res.*, 2012, vol. 150, pp. 195–199. doi: 10.1007/s12011-012-9502-x
349. Chuparina E.V., Paradina L.Ph., Trunova V.A. Determination of elemental composition of Lake Baikal sponges by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 2013, vol. 42, no. 5, pp. 388–393. doi: 10.1002/xrs.2460
350. Deruytter D., Garrevoet J., Vandegehuchte M.B., Vergucht E., De Samber B., Vekemans B., Appel K., Falkenberg G., Delbeke K., Blust R., De Schampelaere K.A.C., Vincze L., Janssen C.R. The Combined Effect of Dissolved Organic Carbon and Salinity on the Bioaccumulation of Copper in Marine Mussel Larvae. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, vol. 48, pp. 698–705. dx.doi.org/10.1021/es4024699
351. Margui E., de Fa'tima Marques A., de Lurdes Prisal M., Hidalgo M., Queralt I., Carvalho M.L. Total Reflection X-ray Spectrometry (TXRF) for Trace Elements Assessment in Edible Clams. *Appl. Spectr.*, 2014, vol. 68, no. 11, pp. 1241–1246. doi: 10.1366/13-07364
352. Turner A., Poon H., Taylor A., Brown M.T. In situ determination of trace elements in *Fucus* spp. by field-portable XRF. *Sci. of The Tot. Environ.*, 2017, vol. 593–594, pp. 227–235. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.091
353. Costa V.C., Amorim F.A.C., de Babos D.V., Pereira-Filho E.R. Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe and Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Food Chem.*, vol. 273, 2019, pp. 91–98. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.02.016
354. Al-Bataina B.A., Maslat A.O., Al-Kofahi M.A. Element analysis and biological studies on ten oriental using XRF and Ames test. *J. Tr. Elem. Med. Biol.*, 2003, vol. 17, no. 2, pp. 85–90. doi: 10.1016/S0946-672X(03)80003-2
355. Jayasekera R., Freitas M.C., Araujo M.F. Bulk and trace elements analysis of spices: the applicability of k α -standardization and energy dispersive X-ray fluorescence. *J. Tr. Elem. Med. Biol.*, 2004, vol. 17, no. 4, pp. 221–228. doi: 10.1016/S0946-672X(04)80022-1
356. Alexandre T.L., Bueno M.I.M.S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 2006, vol. 35, no. 4, pp. 257–260. doi: 10.1002/xrs.900
357. Wannaz E.D., Carreras H.A., Pérez C.A., Pignata M.L. Assessment of heavy metal accumulation in two species of

- Tillandsia in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Sci. of the Tot. Environ.*, 2006, vol. 361, no. 1-3, pp. 267–278. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.005
358. Hondrogiannis E., Peterson K., Zapf C.M., Roy W., Blackney B., Dailey K. The use of wavelength dispersive X-ray fluorescence and discriminant analysis in the identification of the elemental composition of cumin samples and the determination of the country of origin. *Food Chem.*, 2012, vol. 135, pp. 2825–2831. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.07.003
359. Fiamegos Y., Dumitrascu C., Papoci S., de la Calle M.B. Authentication of PDO paprika powder (Pimentón de la Vera) by multivariate analysis of the elemental fingerprint determined by ED-XRF. A feasibility study. *Food Control*, 2021, vol. 120, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.foodcont.2020.107496
360. Nganvongpanit K., Buddhachat K., Klinhom S., Kaewmong P., Thitaram C., Mahakkanukrauh P. Determining comparative elemental profile using handheld X-ray fluorescence in humans, elephants, dogs, and dolphins: Preliminary study for species identification. *Forensic Sci. Int.*, 2016, vol. 263, pp. 101–106. doi: 10.1016/j.forsciint.2016.03.056
361. Zapata F., Fernández de la Ossa M. A., García-Ruiz C. Emerging spectrometric techniques for the forensic analysis of body fluids. *Trends in Anal. Chem.*, 2015, vol. 64, pp. 53–63. doi: 10.1016/j.trac.2014.08.011
362. Ninomiya T. X-Ray Spectrometry in Forensic Research. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*: eds. K. Tsuji et al., John & Wiley, 2004, pp. 553–567.
363. Quatrehomme G., Biglia E., Padovani B., du Jardin P., Alunni V. Positive identification by X-rays bone trabeculae comparison. *Forensic Sci. Intern.*, 2014, vol. 245, pp. e11–e14. doi: 10.1016/j.forsciint.2014.09.019
364. Takahashi M., Kinoshita H., Nishiguchi M., Nishi H. Bromide detection in blood using energy dispersive X-ray fluorescence; a chemical marker supportive of drowning in seawater. *Legal Medicine*, 2010, vol. 12, pp. 132–136. doi: 10.1016/j.legalmed.2010.01.006
365. Kawai J., Gohshi Y. Guest Editorial. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 6, pp. 419–420. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199911/12)28:6<419::AID-XRS407>3.0.CO;2-Z
366. Kawai J. Forensic analysis of arsenic poisoning in Japan by synchrotron radiation X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2014, vol. 43, no. 1, pp. 2–12. doi: 10.1002/xrs.2462
367. Nakai I. Response to Professor Kawai's review on forensic synchrotron X-ray fluorescence analysis of As poisoning in Japan. *X-Ray Spectrom.*, 2014, vol. 43, no. 1, pp. 62–66. doi: 10.1002/xrs.2515
368. Warren M.W., Falsetti A.B., Kravchenko I.I., Dunnam F.E., Van Rinsvelt H.A., Maples W.R. Elemental analysis of bone: proton-induced X-ray emission testing in forensic cases. *Forensic Sci. Int.*, 2002, vol. 125, pp. 37–41. doi: 10.1016/S0379-0738(01)00614-4
369. Bush M.A., Miller R.G., Prutsman-Pfeiffer J., Bush P.J. Identification through x-ray fluorescence analysis of dental restorative resin materials: a comprehensive study of noncremated, cremated, and processed-cremated individuals. *J. Forensic Sci.*, 2007, vol. 52, no. 1, pp. 157–65. doi: 10.1111/j.1556-4029.2006.00308.x
370. Gonzalez-Rodriguez J., Fowler G. A study on the discrimination of human skeletons using x-ray fluorescence and chemometric tools in chemical anthropology. *Forensic Sci. Int.* 2013, vol. 231, no. 1-3, pp. 407e1-407e6. doi: 10.1016/j.forsciint.2013.04.035
371. Zimmerman H.A., Schultz J.J., Sigman M.E. Preliminary validation of hand-held x-ray fluorescence spectrometry: distinguishing osseous and dental tissue from nonbone material of similar chemical composition. *J. Forensic Sci.*, 2015, vol. 60, no. 2, pp. 382–90. doi: 10.1111/1556-4029.12690
372. Meizel-Lambert C.J., Schultz J.J., Sigman M.E. Chemical Differentiation of Osseous and Nonosseous Materials Using Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry and Multivariate Statistical Analysis. *J. Forensic Sci.*, 2015, vol. 60, pp. 1–8. doi: 10.1111/1556-4029.12868
373. Lewis L., Christensen A.M. Effects of Aluminum Foil Packaging on Elemental Analysis of Bone. *J. Forensic Sci.*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 439–441. doi: 10.1111/1556-4029.12994
374. Byrnes J.F., Bush P.J. Practical Considerations in Trace Element Analysis of Bone by Portable X-ray Fluorescence. *J. Forensic Sci.*, 2016, vol. 61, no. 4, pp. 1041–1045. doi: 10.1111/1556-4029.13103
375. Hepp N.M., James I.C. Assessment of bone calcium and phosphorus content using micro X-ray fluorescence spectrometry (μ -EDXRF): effects of long-term cadmium poisoning. *X-Ray Spectrom.*, 2016, vol. 45, no. 6, pp. 339–343. doi: 10.1002/xrs.2709
376. Ellingham S.T.D., Thompson T.J.U., Islam M. Scanning Electron Microscopy–Energy-Dispersive X-Ray (SEM/EDX): A Rapid Diagnostic Tool to Aid the Identification of Burnt Bone and Contested Remains. *J. Forensic Sci.*, 2017, vol. 62, pp. 1–7. doi: 10.1111/1556-4029.13541
377. Merriam T., Kaufmann R., Ebert L., Figi R., Erni R., Pauer R., Sieberth T. Differentiation of dental restorative materials combining energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and post-mortem CT. *Forensic Sci., Med. and Pathol.*, 2018, 11 p. doi: 10.1007/s12024-018-9979-5
378. Christensen A.M., Smith M.A., Thomas R.M. Validation of x-ray fluorescence spectrometry for determining osseous or dental origin of unknown material. *J. Forensic Sci.*, 2012, vol. 57, no. 1, pp. 47–51. doi: 10.1111/j.1556-4029.2011.01941.x
379. Finkelshtein A.L. [To the calculation of the effect of secondary fluorescence for a powder medium in X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaya laboratoriya [Ind. Lab.]* 1995, vol. 61, no. 9, pp. 17–20 (in Russian)
380. Finkelshtein A.L., Afonin V.P. Analytical Approximation for Calculating Secondary Fluorescence in X-Ray Fluorescence Analysis of Powdered Materials. *X-Ray Spectrom.*, 1996, vol. 25, no. 5, pp. 210–214. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199609)25:5%3C210::AID-XRS 163%3E3.0.CO;2-J
381. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. [About calculating the spectral distribution X-ray tube radiation in X-ray fluorescence analysis]. *Zavodskaya laboratoriya [Ind. Lab.]*, 1996, vol. 62, no. 12, pp. 16–20 (in Russian)
382. Borkhodoev V.Ya. Influence of mass attenuation coefficients on the accuracy of calculating the intensity of X-ray fluorescence of petrogenic elements. *J. Anal. Chim.* 1998, vol. 53, no. 6, pp. 571–577.
383. Finkelshtein A.L., Pavlova T.O. Calculation of x-ray tube spectral distributions. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 1, pp. 27–32. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<27::AID-XRS302>3.0.CO;2-R
384. Pavlinsky G.V., Vladimirova L.I. Approximate Model for Calculation of X-Ray Fluorescence Intensity and Its Use in XRF Spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1999, vol. 28, no. 3, pp. 183–193. doi: 10.1002/(SICI)1097-4539(199905/06)28:3<183::AID-XRS339>3.0.CO;2-9
385. Kitov B.I. Calculation features of the fundamental parameter method in XRF. *X-Ray Spectrom.*, 2000, vol. 29, no. 4, pp. 285–290. doi: 10.1002/1097-4539(200007/08)29:4%3C285::AID-XRS428%3E3.0.CO;2-C
386. Kitov B.I. Regularization Procedure for the Fundamental Parameters Method in X-ray Fluorescence Analy-

sis. *J. of Anal. Chem.*, 2001, vol. 56, no. 2, pp. 131–136. doi: 10.1023/A:1009490501500

387. Pavlinsky G.V., Portnoy A.Yu. Formation features of radiation from X-ray tubes with grounded cathode. *X-Ray Spectrom.*, 2002, vol. 31, no. 3, pp. 247–251. doi: 10.1002/xrs.536

388. Finkelshtein A.L., Farkov P.M. [Approximation of X-ray attenuation coefficients in the energy range 0.1 to 100 keV]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2002, vol. 6, no. 4, pp. 377–382 (in Russian).

389. Dukhanin A.Yu., Pavlinsky G.V., Portnoy A.Yu., Kyun A.V. [Contribution of photo- and Auger electrons to the formation of carbon intensity during the primary radiation of thin-window X-ray tubes]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2002, vol. 6, no. 4, pp. 383–389 (in Russian)

390. Portnoy A.Yu., Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu., Zuzaan P., Erdemchimeg B. [Calculation of the bremsstrahlung spectrum of recoil electrons arising from excitation of X-ray fluorescence by radiation of radioisotope sources]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2002, vol. 6, no. 4, pp. 390–394 (in Russian)

391. Kitov B.I. [Spectral function of x-ray tube radiation scattered on a polarizer]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2002, vol. 6, no. 4, pp. 395–399 (in Russian).

392. Kitov B.I., Mukhachev Yu.S. Spectrum of an X-ray pulse tubes with transmitting anodes. *Proc. SPIE*, 2002, vol. 4765, pp. 189–193. doi: 10.1117/12.489746

393. Pavlinsky G.V., Dukhanin A.Yu., Baranov E.O., Portnoy A.Yu. Theory of the Implementation of the Fundamental Parameter Method for the X-ray Fluorescence Determination of Low-Atomic-Number Elements. *J. of Anal. Chem.*, 2006, vol. 61, no. 7, pp. 654–661. doi: 10.1134/S1061934806070094

394. Pavlinsky G.V., Vladimirova L.I. Determination of elements with a small atomic number by x-ray fluorescence method of fundamental parameters. *J. of Anal. Chem.*, 2009, vol. 64, no. 3, pp. 253–258. doi: 10.1134/S1061934809030083

395. Chuparina E.V., Smagunova A.N., Eliseeva L.A. Study of the processes of background formation in the long-wavelength region of X-Ray spectrum. *J. of Anal. Chem.*, 2015, vol. 70, no. 8, pp. 949–955. doi: 10.1134/S1061934815080055

396. Pashkova G.V., Revenko A.G., Finkelshtein A.L. Study of factors affecting the results of natural water analyses by total reflection X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrom.*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 524–530. doi: 10.1002/xrs.2513

397. Smagunova A.N., Pavlinskii G.V. The Irkutsk School of X-ray Spectrochemical Analysis. *J. of Anal. Chem.*, vol. 60, no. 2, 2005, pp. 181–186. doi: 10.1007/s10809-005-0058-1

398. Borkhodoev V.Ya. *Fluorestantsnyi analiz gornykh porod sposobom fundamental'nykh parametrov [X-Ray Fluorescence analysis of rocks by the method of fundamental parameters]*. Magadan: SVKNII DVO RAS, 1999, 279 p. (in Russian).

399. Pavlinsky G.V. *Fundamentals of X-Ray Physics*. Cambridge International Science Publishing, 2008, 260 p.